RENDICONTI

DELLE SEDUTE

DELLA REALE ACCADEMIA DEI LINCEI

Classe di scienze fisiche, matematiche e naturali.

Seduta del 16 febbraio 1913.

P. Blaserna Presidente

MEMORIE E NOTE DI SOCI O PRESENTATE DA SOCI

Chimica. — *Considerazioni ed esperienze sulla costituzione degli azossicomposti.* Nota I^a^ del Socio Angelo Angeli.

In questi ultimi anni vennero fatte a questa Accademia diverse comunicazioni sopra questo argomento, le quali si riferiscono a ricerche eseguite in gran parte insieme coi dottori Luigi Alessandri, Bruno Valori e Mario Ajazzi-Mancini; e siccome i fatti trovati sono oramai numerosi, così giudico opportuno di riunirli in questa Nota, allo scopo principalmente di poter meglio coordinare e discutere i risultati delle esperienze finora eseguite.

Alcuni prodotti che hanno struttura analoga a quella degli azossicomposti aromatici.

Come ho avuto occasione di riferire a suo tempo, gli eteri dell'acido nitrico, in presenza di etilato sodico, reagiscono sull'idrossilammina in modo analogo agli eteri degli acidi carbossilici, per dare il sale sodico dell'*acido nitroidrossilamminico*:

$$HO.NH_2 + O{=}N{-}OR \longrightarrow HO.N{=}N.OH \quad (\|\ O)$$

Siccome si tratta di un processo di condensazione che si compie essenzialmente fra i due residui

$$—NH_2 \quad e \quad —NO_2,$$

era chiaro che una reazione analoga era da aspettarsi che avvenisse anche fra idrossilammina ed i veri nitroderivati, ovvero anche fra amminocomposti ed eteri dell'acido nitrico. L'esperienza ha sùbito confermato le mie previsioni.

Idrossilammina e nitrobenzolo infatti, in presenza di etilato sodico, si combinano con tutta facilità, per dare un prodotto che io ho riguardato come l'*ossima del nitrobenzolo*

$$HO . NH_2 + O{=}N . C_6H_5 \quad —— \quad HO . N{=}N . C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad\quad O \qquad\qquad\qquad\quad O$$

ma che d'altra parte si dimostrò identico a la cosiddetta nitrosofenilidrossilammina ottenuta per la prima volta da Wohl [1] e, poco dopo, da E. Bamberger [2], per azione dell'acido nitroso sopra la fenilidrossilammina:

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ (HO) \end{matrix}\!\!\rangle NH + HO . NO \quad —— \quad \begin{matrix} C_6H_5 \\ (HO) \end{matrix}\!\!\rangle N . NO \ .$$

Ma più avanti dirò per quali ragioni si debba preferire la formola di struttura da me proposta per questa sostanza.

Reciprocamente, io ho trovato pure che anche anilina e nitrato di etile reagiscono in modo perfettamente analogo, sebbene il processo sia assai più lento:

$$C_6H_5 . NH_2 + O{=}N . OR \quad —— \quad C_6H_5 . N{=}N . OH \ ,$$
$$\qquad\qquad\quad \| \qquad\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad\quad O \qquad\qquad\qquad\quad O$$

per dare i sali dell'*acido diazobenzolico*, che rappresenta la forma tautomera della fenilnitrammina:

$$C_6H_5 . NH . NO_2 .$$

Ora, siccome taluni chimici attribuiscono all'acido diazobenzolico la forma [3]

$$C_6H_5 . N——N . OH$$
$$\qquad\quad \backslash O /$$

(1) Berliner Berichte, *27*, pag. 1435.
(2) Ibid., *27*, pag. 1553.
(3) Hantzsch, Berliner Berichte, *35*, pag. 258

che Bamberger e Baudisch (1) vorrebbero assegnare perfino alla stessa nitrosofenilidrossilammina (nel qual caso si finirebbe con l'attribuire una stessa struttura a due prodotti completamente diversi), subito si vede che queste sostanze stanno in rapporto molto stretto con gli *azossicomposti aromatici*, nei quali pure, in modo del tutto arbitrario perchè mancante di ogni base sperimentale, viene ammessa l'esistenza dell'anello:

$$C_6H_5 . N\!-\!\!-\!N . C_6H_5$$
$$\diagdown O \diagup$$

Ammesse perciò vere le formole da me prima stabilite, ne veniva la conseguenza che anche all'azossibenzolo doveva aspettarne una analoga.

Ed anche quest'altra mia supposizione ha sùbito avuto una certa conferma, giacchè, facendo agire l'anilina sul nitrobenzolo, in presenza di sodio metallico, ho avuto un sale sodico, probabilmente della forma

$$C_6H_5 . NNa . N(ONa) . C_6H_5$$
$$\|$$
$$O$$

il quale in presenza di acqua in parte viene idrolizzato nei suoi componenti, anilina e nitrobenzolo, ed in parte si trasforma in azossibenzolo:

$$C_6H_5 . NH_2 + O_2N . C_6H_5 = C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_5 + H_2O .$$

Per analogia alle formole da me proposte per le sostanze precedenti (2)

$$C_6H_5 . N{=}N . OH \qquad C_6H_5 . N{=}N . OH$$
$$\|\qquad\qquad\qquad\|$$
$$O\qquad\qquad\qquad O$$

(1) Berliner Berichte, *42*, pag. 3572.

(2) L'acido diazobenzolico fornisce l'O-etere, identico a quello che si ha anche dal sale d'argento. In buona armonia con queste formole stanno anche i valori delle costanti di affinità di queste sostanze, determinati da Hantzsch (Berliner Berichte, *35*, pag. 266);

acido diazobenzolico	$K = 2{,}3 . 10^{-5}$
nitrosofenilidrossilammina	$K = 5 . 10^{-6}$

Il primo è un acido circa quattro volte più forte della seconda. Una stessa differenza era da aspettarsi per i due acidi da noi preparati:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . COOH \qquad C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . COOH$$
$$\|\qquad\qquad\qquad\|$$
$$O\qquad\qquad\qquad O$$

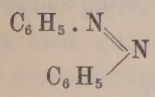
ma la loro grande insolubilità in acqua non ha permesso di sottoporli a misure di conducibilità elettrica.

ne veniva la conseguenza che anche all'azossibenzolo ordinario si dovesse attribuire la struttura:

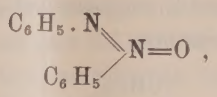
$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

che permettesse di preparare queste sostanze per altra via, e che fosse anche di applicazione generale.

Comparando un azoderivato con il corrispondente azossicomposto, secondo la formola da me data:

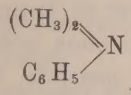


azobenzolo

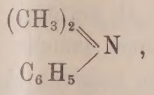


azossibenzolo

subito si comprende che le due sostanze dovevano stare fra di loro nello stesso rapporto di una ammina terziaria con il rispettivo ossido:



dimetilanilina



ossido di dimetilanilina

E perciò era da aspettarsi che, seguendo un processo analogo, anche gli azossicomposti si dovessero poter preparare per ossidazione dei corrispondenti azoderivati. Esaminando però i lavori originali che risguardano questo argomento, ho sùbito notato che i dati in proposito sono quanto mai scarsi ed incerti, e che in ogni caso si tratta di ossidazioni energiche, compiute per mezzo di ossidanti forti ed a temperature elevate. Così, a proposito dell'ossidazione dell'azobenzolo si trova questo solo accenno di H. Petriew (1), che risale all'anno 1873: « ossidando l'azobenzolo in soluzione acetica con acido cromico a 150-250° si ottiene azossibenzolo ». Per i composti che Willgerodt (2) ottenne per azione dell'acido nitrico fumante sopra alcuni azoderivati, e che egli riguardava come azossicomposti, venne in seguito riconosciuto che ad essi spetta una costituzione del tutto diversa (3). La reazione procede meglio in un caso studiato da Werner e Stiasny (4), i quali, facendo reagire l'acido nitrico rosso e fumante sul pardinitroazobenzolo, hanno ottenuto il paradinitroazossibenzolo. Si comprende subito, però, che per questo mezzo si può pervenire solamente a derivati nitrici; e, come si vedrà più avanti, non si sarebbe egualmente raggiunto lo scopo, giacchè, come abbiamo trovato poi, i

(1) Berliner Berichte, *6*, pag. 557.
(2) Journal für pr. Chem., (2) *44*, pagg. 77 e seg.
(3) Ibid. (2) *55*, pag. 395.
(4) Berliner Berichte, *32*, pag. 3256.

reattivi troppo energici, quali l'acido cromico e l'acido nitrico fumante, possono in alcuni casi trasformare un azossicomposto nella sua forma isomera.

Allora sono andato in cerca di un processo di ossidazione più mite, che si compiesse a bassa temperatura e che, in seguito a reazioni secondarie, non desse origine a prodotti di sostituzione, come nel caso studiato da Werner e Stiasny; e mi è stato possibile di raggiungere lo scopo applicando precisamente agli azoderivati il metodo che permette di ossidare le ammine terziarie negli ossidi corrispondenti, e che, come è noto, consiste nell'impiego dell'acqua ossigenata:

$$\begin{matrix}(CH_3)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\!\diagup N + H_2O_2 \longrightarrow \begin{matrix}(CH_3)_2\\ C_6H_5\end{matrix}\!\!\diagdown\!\!\!\diagup N{=}O\,.$$

Ho sciolto infatti l'azobenzolo in acido acetico glaciale, ed alla soluzione ho aggiunto eccesso di acqua ossigenata al 30 % (per queste ricerche venne sempre adoperato il peridrol della Casa Merck di Darmstadt). Il liquido, dapprima rosso, dopo qualche giorno, a temperatura ordinaria, è diventato giallo chiaro; e ciò significa che l'ossidazione è compiuta. Riscaldando invece a b. m., la reazione, naturalmente, procede molto più rapida, tanto che basta solo qualche ora per vederla effettuata. Si versa allora in acqua la soluzione acetica e così, si separa l'azossibenzolo purissimo, identico a quello ordinario. Non ho potuto notare la formazione dell'isomero descritto da A. Reissert (1). L'ossidazione è completa.

Stabilito, così, che l'ossidazione dell'azobenzolo:

$$C_6H_5\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_5 + H_2O_2 = C_6H_5\,.\,(N_2O)\,.\,C_6H_5 + H_2O$$

procede in modo netto e quantitativo, ho fatto subito alcuni saggi per determinare se la reazione è di indole generale. L'esperienza è stata favorevole; e perciò abbiamo senz'altro incominciato dal verificare che:

GLI AZODERIVATI SIMMETRICI FORNISCONO, PER OSSIDAZIONE, UNA SOLA FORMA DI AZOSSICOMPOSTI.

A tale scopo, vennero trattati con acqua ossigenata, e sempre in soluzione acetica, i seguenti azoderivati simmetrici:

$C_6H_5\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_5$	
$CH_3\,.\,C_6H_4\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_4\,.\,CH_3$	(orto)
$NO_2\,.\,C_6H_4\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_4\,.\,NO_2$	(para)
$Br\,.\,C_6H_4\,.\,N{=}N\,.\,C_6H_4\,.\,Br$	(para)
$C_{10}H_7\,.\,N{=}N\,.\,C_{10}H_7$	(α-naftalin) ;

(1) Berliner Berichte, *42*, pag. 1364.

ed in ogni caso gli azossicomposti si dimostrarono perfettamente identici a quelli già noti, e perciò preparati secondo i metodi precedentemente seguìti (1).

A questo riguardo dirò fin da ora che la velocità di ossidazione varia in modo notevole, a seconda della natura dei residui aromatici presenti nella molecola. Mentre con l'azobenzolo ordinario e coi suoi derivati bromurati, carbossilico e solfonico, operando a caldo, l'ossidazione è completa in un intervallo di tempo che va da una a poche ore, col paranitroazobenzolo procede molto più lenta e diviene lentissima nel caso del parabinitroazobenzolo, tanto che sono necessari parecchi giorni di riscaldamento, non solo, ma bisogna anche aggiungere, di quando in quando, nuovo acido acetico ed acqua ossigenata, perchè il liquido evapora e l'ossidante si scompone. Non tutti i derivati nitrici però si comportano nello stesso modo, giacchè nel caso del trinitro-composto

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_2(NO_2)_3 \quad (2\text{-}4\text{-}6)$$

essa procede nuovamente rapida, ed in seguito diremo anche per quale probabile causa ciò avvenga.

Ancora non abbiamo stabilito se il processo di ossidazione sia determinato direttamente dall'acqua ossigenata. In soluzione acetica, esso procede sempre nello stesso modo; ma quando abbiamo tentato di ossidare l'acido:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . SO_3H \quad (\text{para})$$

in soluzione acquosa (perchè solubilissimo in acqua) ed a caldo, il liquido si è annerito, e si ottenne un prodotto sciropposo che non volle cristallizzare. Invece, in soluzione acetica, anche a caldo, si ottenne nettamente l'azossicomposto corrispondente, e ciò condurrebbe a supporre che acqua ossigenata ed acido acetico reagiscano dapprima fra di loro per dare l'acido peracetico,

$$CH_3 . CO_3H ,$$

scoperto da Adolfo von Baeyer e V. Villiger (2) e studiato recentemente da I. d'Ans e W. Frey (3); ed indurrebbe anche a ritenere che sia precisamente questa la sostanza che ossida gli azoderivati, forse in seguito alla intermedia formazione di un sale dell'acido perossigenato:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_5 + CH_3 . CO_3H = C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_5 + CH_3 . CO_2H .$$

(1) Ho già iniziato esperienze per vedere se è possibile anche di ossidare l'acido iponitroso nell'acido nitroidrossilamminico da me scoperto:

$$(HO) . N{=}N . (OH) \longrightarrow (HO) . N{=}N . (OH) \quad (\text{O sopra il N=N}) ,$$

(2) Berliner Berichte, *33*, pag. 2483.

(3) Ibid., *45*, pag. 1845.

I liquidi infatti hanno l'odore pungentissimo, caratteristico dell'acido peracetico.

Subito dirò che, giovandosi di opportune reazioni, è stato anche possibile ottenere azoderivati isomeri (1) ed anche azossicomposti isomeri (2); ma, senza dubbio, si tratta di forme che si devono considerare come stereoisomere, giacchè l'una si può facilmente trasformare nell'altra, con l'ausilio dei soliti mezzi che vengono adoperati in questi casi, quali piccolissime quantità di alogeni o di acidi alogenati, innalzamento di temperatura, ecc.

Così per l'azobenzolo sono conosciute le due forme, alle quali Bruni (3) ha assegnato la configurazione:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N \\ \quad \| \\ \quad N . C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} N . C_6H_5 \\ \quad \| \\ \quad N . C_6H_5 \end{array}$$

azobenzolo ordinario — azobenzolo di G. e R. Gortner

i quali corrisponderanno ai due azossibenzoli:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 . N \\ \quad \| \\ O{=}N . C_6H_5 \end{array} \qquad \begin{array}{l} N . C_6H_5 \\ \quad \| \\ O{=}N . C_6H_5 \end{array}$$

Una volta stabiliti questi fatti, che per noi erano di importanza fondamentale, abbiamo esteso lo studio agli azoderivati asimmetrici: e qui abbiamo dovuto superare nuove difficoltà, giacchè gli azossicomposti misti, come si è già detto, sono noti in numero quanto mai limitato, e, naturalmente, sempre in una forma sola. Se nel caso delle ammine terziarie, che contengono un solo atomo di azoto, è possibile un solo ossido, prescindendo dai casi di stereoisomeria studiati da Meisenheimer (4), è chiaro che agli azoderivati asimmetrici, che contengono due atomi di azoto, secondo le nostre vedute, dovevano corrispondere due diverse forme di ossido, vale a dire due differenti azossicomposti:

$$R . N{=}N . R' \left\langle \begin{array}{l} R . N{=}N . R' \\ \quad \| \\ \quad O \\ R . N{=}N . R' \\ \quad \| \\ \quad O \end{array} \right.$$

che dovevano anche presentare un comportamento chimico diverso. Anche in questo caso ho potuto constatare che, conformemente a quanto avevo preveduto,

(1) Journal Ann. Chem. Soc., *32*, pag. 1294.
(2) Berliner Berichte, *42*, pag. 1364.
(3) Memorie Lincei, vol. IX. fasc. 3°, pag. 61.
(4) Liebig's Annalen, *385*, pag. 117.

AGLI AZODERIVATI ASIMMETRICI
CORRISPONDONO DUE DIFFERENTI AZOSSICOMPOSTI.

Allo scopo di semplificare la ricerca, per le nostre esperienze siamo partiti da due dei più facilmente accessibili azossibenzoli misti: il paranitroazossibenzolo di Zinin, che fonde a 152°,

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 ,$$

ed il parabromoazossibenzolo,

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . Br ,$$

che noi stessi preparammo per la prima volta, facendo reagire il bromo sopra l'azossibenzolo: purissimo, fondeva a 73°.

Si trattava perciò di vedere se per ossidazione degli azoderivati corrispondenti,

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2$$
$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . Br ,$$

si perveniva alla stessa sostanza, oppure ad un isomero, ovvero, ancora, ad un miscuglio di due forme diverse. Il primo di questi due azoderivati non era ancora noto; ma facilmente l'ottenemmo giovandoci dell'elegante sintesi di A. von Baeyer, che consiste nel far reagire il nitrosoderivato sopra l'ammina:

$$C_6H_5 . NO + H_2N . C_6H_4 . NO_2 = C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 + H_2O .$$

Si presenta in lamine rosse, che rassomigliano all'azobenzolo e fondono a 135°.

L'ossidazione con acqua ossigenata, nel modo prima descritto, ci condusse ben presto al risultato desiderato, perchè:

1°) dal paranitroazobenzolo si ebbe un paranitroazossibenzolo differente da quello di Zinin;

2°) dal parabromoazobenzolo si ebbe un miscuglio di due azossicomposti, vale a dire un parabromoazossibenzolo che fonde a 73° ed identico a quello cui prima si è accennato, assieme ad un isomero, meno solubile e che fonde a 94°. Entrambe queste due coppie, per riduzione, conducono agli azocomposti di partenza.

Gli stessi fatti si sono ripetuti nell'ossidazione di tutti gli altri azoderivati asimmetrici, come si vedrà meglio più avanti.

I nuovi isomeri hanno un comportamento chimico che è fra di loro completamente diverso e non si possono trasformare gli uni negli altri utilizzando soliti mezzi che a questo scopo vengono adoperati nel caso degli

stereoisomeri. In due casi ci è riuscito di trasformare uno degli isomeri nell'altro: ma l'inverso non ci fu possibile; ma qui si tratta, senza dubbio, di processi di ossidazione, perchè dovemmo ricorrere all'impiego dell'acido cromico.

Passando attraverso l'azocomposto, la trasformazione si può effettuare facilmente:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{N}{=}O \\ \| \\ \dot{N} \\ C_6H_4.Br \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{N} \\ \| \\ \dot{N} \\ C_6H_4.Br \end{array} \rightleftarrows \begin{array}{l} C_6H_5 \\ \dot{N} \\ \| \\ \dot{N}{=}O \\ C_6H_4.Br \end{array},$$

ma, come si vede, non si tratta di una trasformazione diretta.

È ben vero che coloro i quali malvolentieri si rassegnano ad abbandonare lo schema finora preferito:

$$-N\!-\!\!-\!N- \quad \diagdown O \diagup \quad ,$$

potrebbero anche pensare che ai nuovi isomeri da me scoperti sieno anche da attribuirsi le due formole:

$$C_6H_5.N{=}N.C_6H_4.R \qquad C_6H_5.N\!-\!\!-\!N.C_6H_4.R$$
$$\|O \qquad \diagdown O \diagup \quad ,$$

ma tale supposizione è, senz'altro, da escludersi, giacchè le stesse due formole di struttura sarebbero egualmente possibili anche nel caso di due residui aromatici eguali:

$$R.N{=}N.R \qquad R.N\!-\!\!-\!N.R$$
$$\|O \qquad \diagdown O \diagup \quad :$$

il che è in contraddizione coi risultati delle nostre esperienze.

Il comportamento dei nuovi isomeri e la trasposizione di Wallach.

Siccome si tratta sempre di differenze dello stesso genere, consideriamo uno dei casi più semplici, quello del parabromoazossibenzolo, che fonde a 73° (aghi giallo-chiari) e che indicherò con forma α, e quello dell'isomero, che fonde a 94° (lamine splendenti, dello stesso colore) e che chiamerò forma β. La differenza nel punto di fusione, come si vede, è notevole; e del pari notevole è la loro differenza di solubilità. La forma che fonde ad una temperatura più

alta, è meno solubile dell'altra; entrambe cristallizzano nel sistema trimetrico ma *non sono isomorfe*; la forma β, esposta alla luce, diviene facilmente gialla e poi bruna (forse perchè si trasforma in un ossiazocomposto isomero) e la forma α, si colora con molto maggiore difficoltà. Il paranitroazossibenzolo di Zinin (forma α) rimane perfettamente inalterato anche se esposto per settimane e mesi al sole dell'estate; l'isomero da noi scoperto, invece (forma β), si colora in rosso dopo pochi minuti: e, dopo qualche giorno di esposizione al sole, assume l'aspetto della polvere di minio. Non si tratta però di un caso di fototropia. Il colore rosso non è solubile negli alcali, e ciò rende poco probabile che, sia formato un ossiazocomposto. Anche rispetto ai diversi reattivi, il contegno delle coppie di isomeri è completamente diverso. Le forme β, per trattamento con bromo, ovvero con acido nitrico (d = 1.45), forniscono, rispettivamente, parabromo, ovvero paranitroderivati:

$$\text{forme } \beta \begin{cases} C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . Br \\ C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 \end{cases} + Br \longrightarrow \begin{matrix} Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . Br \\ Br . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 \end{matrix}$$

$$\text{forme } \beta \begin{cases} C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . Br \\ C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 \end{cases} + HNO_3 \longrightarrow \begin{matrix} NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . Br \\ NO_2 . C_6H_4 . (N_2O) . C_6H_4 . NO_2 , \end{matrix}$$

Invece, le forme α, a parità di condizioni, si mantengono perfettamente inalterate.

È noto che l'azossibenzolo, come molti anni or sono ha scoperto Wallach (1), per azione dell'acido solforico concentrato, facilmente subisce una trasposizione intramolecolare, trasformandosi nell'isomero p-ossiazobenzolo:

$$C_6H_5 . (N_2O) . C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4(OH) ,$$

e partendo dal concetto che le forme isomere da noi scoperte differissero fra di loro per la diversa posizione dell'atomo di ossigeno:

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . Br \\ \| \\ O \\ \text{forma } \alpha \end{matrix} \qquad \begin{matrix} C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . Br \\ \| \\ O \\ \text{forma } \beta \end{matrix}$$

io mi aspettavo che, per tale trattamento solo la forma α dovesse subire questa interessante trasposizione (2),

$$\begin{matrix} C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . Br \\ \| \\ O \end{matrix} \longrightarrow (HO) . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . Br ,$$

(1) Berliner Berichte, *13*, pagg. 525 e seg.

(2) Questa trasposizione rammenta anche la trasformazione della fenilidrossilammina in para-amminofenolo.

e perciò speravo anche di avere nelle mani un mezzo che permettesse, senz'altro, di fissare la loro struttura.

In realtà, la reazione procede in maniera assai piana e si ottiene il parabromoparaossiazobenzolo identico a quello già noto; ma, d'altra parte, abbiamo subito potuto constatare che anche la forma β reagisce nello stesso modo, giacchè, per trattamento a caldo con acido solforico concentrato, essa pure fornisce l'identico bromoossiazobenzolo. Ciò rende molto probabile che, per azione dell'acido solforico concentrato, in una prima fase, una delle forme si trasformi nell'altra, per migrazione dell'atomo di ossigeno:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . Br \longrightarrow C_6H_5 . \underset{\underset{O}{\|}}{N{=}N} . C_6H_4 . Br \longrightarrow$$

$$\longrightarrow (HO)\,C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4\,Br .$$

Alla stessa conclusione sono venuto anche studiando l'azione dell'acido nitrico sopra i due paranitroazossibenzoli isomeri; per trattamento con l'acido (d = 1.45), la forma α rimane del tutto inalterata, e solo la forma β dà il binitroazossibenzolo; ma adoperando l'acido concentratissimo (d = 1.52), tutte e due le forme forniscono un miscuglio costituito dagli stessi polinitroderivati: ed entrambi, per azione dell'acido solforico concentrato, in seguito a trasposizione di Wallach, dànno del pari il medesimo paraossiparanitroazobenzolo

$$(HO) . C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 .$$

Le due forme, quindi, per azione di reattivi energici, quali l'acido solforico concentrato, ovvero l'acido nitrico fumante, forniscono gli stessi prodotti finali. A questo riguardo noterò che l'acido nitrico agisce da ossidante: e da ossidante in molti casi può agire anche l'acido solforico; e perciò, come si è già detto, era giusto il supporre che la formazione dei polinitroderivati, oppure anche la isomerizzazione negli ossiazocomposti, fosse preceduta dalla trasformazione di una delle due forme nell'altra. Allo scopo di constatare sperimentalmente la verità di questa supposizione abbiamo sottoposto le forme α e β all'azione degli ossidanti.

L'acqua ossigenata in soluzione acetica non venne presa in esame, perchè non altera i due isomeri; invece siamo ricorsi, e con migliore fortuna, all'uso dell'acido cromico in soluzione acetica. Le due forme α e β del parabromoazossibenzolo rimangono perfettamente inalterate, all'azione di questo reattivo; ed inalterata rimane del pari la forma α del paranitroazossibenzolo. Invece, la forma β dello stesso nitroderivato, riscaldata a b. m. con acido cromico in soluzione acetica, fornisce un prodotto che venne riconosciuto

identico a quello della forma α. Perciò queste successive trasformazioni si potranno rappresentare con lo schema:

$$C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 \xrightarrow{H_2CrO_4} C_6H_5 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 \xrightarrow{H_2SO_4}$$
$$\longrightarrow (HO)\, C_6H_4 . N{=}N . C_6H_4 . NO_2 .$$

Matematica. — *Sopra alcuni polinomii definiti, considerati da Hurwitz.* Nota del dott. L. Orlando, presentata dal Corrispondente **A. Di Legge.**

L'illustre prof. A. Hurwitz, in una recente Nota (1), trae occasione da due importanti questioni particolari, per affrontare una questione più estesa, sulla quale mi permetto insistere.

Se

$$f(x) = c_0 + c_1 x + c_2 x^2 + \cdots + c_{2n} x^{2n} \tag{1}$$

denota un polinomio sempre positivo per ogni x reale, allora i due polinomî

$$f_1(x) = f(x) + f'(x) + f''(x) + \cdots + f^{(2n)}(x) \tag{2}$$

$$f_2(x) = f(x) + \frac{1}{1!} f''(x) + \frac{1}{2!} f^{(4)}(x) + \cdots + \frac{1}{n!} f^{(2n)}(x) \tag{3}$$

sono anch'essi definiti positivi.

Hurwitz osserva che, volendo dimostrare ciò per via trascendente, basta osservare che i due integrali positivi

$$\int_0^\infty e^{-u} f(x+u)\, du \tag{4}$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{u^2}{4}} f(x+u)\, du \tag{5}$$

valgono rispettivamente (2) $f_1(x)$ ed $f_2(x)$. Ma passiamo alla questione ge-

(1) *Ueber definite Polynome.* Math. Annalen, LXXIII (1912).

(2) Per $f_2(x)$ si svilupperà $f(x+\alpha)$, e si applicherà la nota formula che si ottiene derivando ν volte primo e secondo membro della relazione $\int_{-\infty}^{\infty} e^{-yx^2} dx = \sqrt{\frac{\pi}{y}}$ rispetto ad y. Circa la $f_1(x)$, si può anche risparmiare l'impiego dell'integrale (4), osservando che $e^{-x} f_1(x)$ ha evidentemente per derivata $-e^{-x} f(x)$, che è negativa: dunque $e^{-x} f_1(x)$ è decrescente; ma tende a zero per x infinito, dunque è sempre positiva, e tale deve essere anche $f_1(x)$, ottenutane sopprimendo il fattore positivo e^{-x}.

nerale che l'illustre autore si propone di risolvere per via algebrica. Egli scrive

$$F(x) = a_0 f(x) + a_1 f'(x) + a_2 f''(x) + \cdots + a_{2n} f^{(2n)}(x), \tag{6}$$

e si domanda come debbono essere i coefficienti a_i affinchè $F(x)$ risulti un polinomio definito positivo.

Allontaniamoci per un po' dalle considerazioni di Hurwitz, e scriviamo

$$\left\{\begin{aligned} f(x+\alpha_1) &= f(x) + \frac{\alpha_1}{1} f'(x) + \frac{\alpha_1^2}{1\,.\,2} f''(x) + \cdots + \frac{\alpha_1^{2n}}{(2n)!} f^{(2n)}(x) \\ f(x+\alpha_2) &= f(x) + \frac{\alpha_2}{1} f'(x) + \frac{\alpha_2^2}{1\,.\,2} f''(x) + \cdots + \frac{\alpha_2^{2n}}{(2n)!} f^{(2n)}(x) \\ &\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ f(x+\alpha_\mu) &= f(x) + \frac{\alpha_\mu}{1} f'(x) + \frac{\alpha_\mu^2}{1\,.\,2} f''(x) + \cdots + \frac{\alpha_\mu^{2n}}{(2n)!} f^{(2n)}(x), \end{aligned}\right. \tag{7}$$

dove μ è molto grande: per esempio, non inferiore a $4n$.

Sommando, dopo d'aver moltiplicato per $\frac{a_0}{\mu}$, otteniamo come primo membro una funzione positiva $P(x)$, e come secondo membro otteniamo

$$a_0 f(x) + \frac{a_0}{\mu}\frac{s_1}{1} f'(x) + \cdots + \frac{a_0}{\mu}\frac{s_{2n}}{(2n)!} f^{(2n)}(x), \tag{8}$$

dove genericamente si è posto $s_\nu = \alpha_1^\nu + \alpha_2^\nu + \cdots + \alpha_\mu^\nu$. Se i coefficienti a_i, che figurano nella funzione $F(x)$ espressa dalla (6), consentono che, *colle* α *tutte reali*, si possa porre genericamente $\frac{a_0}{\mu}\frac{s_i}{i!} = a_i$, o anche

$$s_i = i!\,\mu\,\frac{a_i}{a_0}, \tag{9}$$

allora $F(x)$ risulta definita positiva.

Ciò avverrà sempre quando [1] risultino positivi i determinanti

$$\begin{vmatrix} s_0 & s_1 \\ s_1 & s_2 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} s_0 & s_1 & s_2 \\ s_1 & s_2 & s_3 \\ s_2 & s_3 & s_4 \end{vmatrix}, \ldots\ldots, \tag{10}$$

ricavati dal discriminante dell'equazione che ha le α per radici. A noi occorrerà precisare soltanto le prime $2n$ fra le s_i, perchè tante ne impegna

[1] Ved., per esempio, Serret, *Cours d'algèbre supérieure*. Édit. 1877, pag. 579.

la formula (9). Le successive potranno sempre fissarsi tali che i determinanti (10) che le contengono risultino positivi anch'essi (basterà fissare opportunamente alta l'ultima s). I determinanti (10) possono scriversi

$$(11)\qquad \begin{vmatrix} a_0 & a_1 \\ a_1 & 2a_2 \end{vmatrix}, \begin{vmatrix} a_0 & a_1 & 2!\,a_2 \\ a_1 & 2!\,a_2 & 3!\,a_3 \\ 2!\,a_2 & 3!\,a_3 & 4!\,a_4 \end{vmatrix}, \ldots\ldots,$$

o anche nella forma (14) del citato lavoro di Hurwitz.

Con ciò noi siamo giunti a stabilire una condizione *sufficiente* affinchè $F(x)$ sia definita. Che non è *necessaria* si vede subito, osservando, per esempio, il polinomio

$$f(x) = x^2 + 2,$$

e (con $a_0 = 1$, $a_1 = 1$, $a_2 = 0$) formando

$$F(x) = f(x) + f'(x) = x^2 + 2x + 2 = (x+1)^2 + 1.$$

Questa $F(x)$ è evidentemente definita positiva, ma non è positivo il determinante

$$\begin{vmatrix} a_0 & a_1 \\ a_1 & 2a_2 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \end{vmatrix} = -1.$$

L'esame dei determinanti (11) è molto comodo nel caso del polinomio (2). Se infatti consideriamo il determinante (11) d'ordine generale ν, relativo a questo caso, e ne dividiamo la terza colonna per $2!$, la 4^a per $3!$, ..., la ν^{ma} per $(\nu-1)!$, e poi facciamo semplicissime riduzioni, noi veniamo a trovare il determinante di Vandermonde, costituito colle potenze dei numeri $1, 2, 3, \ldots, \nu$; cioè un prodotto di $\binom{\nu}{2}$ differenze positive. Nel caso di $f_2(x)$, l'esame dell'integrale (5) è proprio preferibile (1).

Riepilogando, possiamo dire che l'importante questione, alla quale Hurwitz ha rivolto la consueta genialità ed il consueto acume, rimane ancora effettivamente aperta verso la ricerca di condizioni meno immediate e più praticamente applicabili.

(1) Si potrebbe porre il problema: come debbono essere date le costanti $\lambda_0, \lambda_1, \lambda_2, \ldots, \lambda_{2n}$ affinchè l'equazione funzionale $\int_{-\infty}^{\infty} A(\alpha)\,\alpha^\nu d\alpha = \lambda_\nu$ ammetta per soluzione una funzione $A(\alpha)$ positiva o nulla (non negativa)? Più generalmente, la $A(\alpha)$ potrebbe ricercarsi tale da rendere positivo l'integrale $\int A(\alpha)\,f(x+\alpha)\,d\alpha$, esteso anche ad un'opportuna linea che si scosti dall'asse reale. I λ_ν possono intendersi come particolari valori di una funzione $\lambda(\nu)$, ottenuta, se si vuole, per interpolazione. Osserviamo che, anche con α complesse, la somma dei primi membri delle (7) si può ottenere positiva; se, per esempio, le α fossero (ripetute due volte) le radici $(2n)^{me}$ dell'unità, la somma dei secondi membri ($\mu = 4n$) darebbe $4nf + \frac{2}{(2n)!} f^{(2n)}$, cioè una funzione positiva.

Meccanica. — *Sull'equilibrio dei corpi elastici isotropi.* Nota II del Dott. Lucio Silla, presentata dal Socio V. Volterra.

Nella precedente Nota (1) mi ero proposto la ricerca delle « deformazioni fondamentali » di un mezzo elastico isotropo. Intanto avevo dimostrato l'equivalenza fra la risolvibilità del problema dell'equilibrio elastico, dati gli spostamenti in superficie, mediante semplici strati elastici, e la trasformabilità di un pseudo-doppio strato (elastico) in uno strato semplice.

Il risultato al quale ero giunto si può così enunciare:

« Condizione necessaria e sufficiente per l'esistenza di un sistema di semplici strati elastici i quali, nei punti di una data superficie chiusa σ, coincidano con tre funzioni finite e continue $u(\alpha, \beta)$, $v(\alpha, \beta)$ e $w(\alpha, \beta)$, date ad arbitrio su σ, è che gli pseudo-doppî strati elastici costruiti con le densità u , v e w si possano trasformare in semplici strati elastici equivalenti, sia nel campo finito S, limitato da σ, sia nel campo infinito S' ».

In questa Nota mi propongo di ricercare quali siano le condizioni necessarie e sufficienti affinchè si possa attuare la trasformazione suddetta e di trovare, quindi, le condizioni necessarie e sufficienti a cui debbono soddisfare le date funzioni u , v e w affinchè il primo problema fondamentale dell'elasticità sia risolubile per mezzo di semplici strati elastici.

Poichè dovrò talvolta citare le quattro Memorie del prof. Lauricella, *Alcune applicazioni della teoria delle equazioni funzionali alla fisica-matematica* (2), le indicherò coi numeri I , II , III e IV. Si intende che, circa il contorno σ, supporremo soddisfatte le condizioni specificate in principio della mia prima Nota.

Consideriamo gli pseudo-doppî strati elastici seguenti:

$$(1)\quad \begin{cases} W_1(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Big\{ u(\alpha,\beta)\, X'_\sigma + v(\alpha,\beta)\, Y'_\sigma + w(\alpha,\beta)\, Z'_\sigma \Big\}\, d\sigma = \\ \qquad\qquad = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta)\, X'_\sigma \, d\sigma\,, \\ W_2(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Big\{ u(\alpha,\beta)\, X''_\sigma + v(\alpha,\beta)\, Y''_\sigma + \cdots\cdots\cdots \Big\}\, d\sigma = \\ \qquad\qquad = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta)\, X''_\sigma \, d\sigma\,, \\ W_3(\xi,\eta,\zeta) = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Big\{ u(\alpha,\beta)\, X'''_\sigma + \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \Big\}\, d\sigma = \\ \qquad\qquad = \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u(\alpha,\beta)\, X'''_\sigma \, d\sigma\,, \end{cases}$$

(1) Vedi questi Rendiconti, vol. XXII, serie 5ª, 1° sem. (1913), pp. 12 e seg.

(2) Il Nuovo Cimento, serie V, tomo XIII, 1907.

dove ξ, η, ζ indicano le coordinate del polo P; $u(\alpha, \beta)$, $v(\alpha, \beta)$, $w(\alpha, \beta)$ sono funzioni *date* finite e continue dei punti di σ, e $X'_\sigma, Y'_\sigma, Z'_\sigma, X''_\sigma, \ldots, X'''_\sigma, \ldots$ rappresentano le componenti delle tensioni in superficie corrispondenti alle ben note deformazioni fondamentali del Somigliana $u', v', w', u'', \ldots, u''', \ldots$

Ci proponiamo di trasformare, nel campo finito S, i doppî strati (1) in semplici strati: ossia ci proponiamo di determinare tre funzioni X_σ, Y_σ e Z_σ tali che gli strati elastici semplici:

$$(2)\quad U_1(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_\sigma u'\,d\sigma \quad , \quad U_2(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_\sigma u''\,d\sigma ,$$

$$U_3(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_\sigma u'''\,d\sigma$$

coincidano, dentro S, con gli pseudo-doppî strati elastici (1), talchè si abbiano le equazioni seguenti:

$$(3)\quad \begin{cases} W_1(\xi,\eta,\zeta)=\dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u X'_\sigma\,d\sigma=\dfrac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_\sigma u'\,d\sigma=U_1(\xi,\eta,\zeta), \\ W_2(\xi,\eta,\zeta)=\dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma u X''_\sigma\,d\sigma=\dfrac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_\sigma u''\,d\sigma=U_2(\xi,\eta,\zeta), \\ W_3(\xi,\eta,\zeta)= \quad \cdots\cdots\cdots\

Dunque, ammessa l'esistenza dei semplici strati elastici U_1, U_2 ed U_3, ossia delle funzioni X_σ, Y_σ e Z_σ, finite e continue nei punti di σ, risulta che *condizione necessaria* per la trasformabilità, nel campo finito S, dei doppî strati elastici (1) nei semplici strati (2), è la esistenza, dalla banda interna di σ, delle pseudo-tensioni corrispondenti ai doppî strati elastici proposti e che siano, inoltre, finite e continue su σ.

Reciprocamente, supponiamo che, dati i pseudo-doppî strati elastici $W_1(\xi, \eta, \zeta)$, $W_2(\xi, \eta, \zeta)$ e $W_3(\xi, \eta, \zeta)$, esistano le componenti $\overline{W}_1(\alpha', \beta')$, $\overline{W}_2(\alpha', \beta')$ e $\overline{W}_3(\alpha', \beta')$ delle pseudo-tensioni dalla faccia interna di σ, e siano finite e continue sopra σ; potremo allora scrivere il seguente sistema di equazioni integrali di seconda specie:

$$(4)\quad \begin{cases} \overline{W}_1(\alpha', \beta') = -X_\sigma(\alpha', \beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X'_\sigma(\alpha', \beta'\ ;\ \alpha, \beta).X_\sigma(\alpha, \beta)\, d\sigma, \\ \overline{W}_2(\alpha', \beta') = -Y_\sigma(\alpha', \beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X''_\sigma(\alpha', \beta'\ ;\ \alpha, \beta).X_\sigma(\alpha, \beta)\, d\sigma, \\ \overline{W}_3(\alpha', \beta') = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \end{cases}$$

dove X'_σ, Y'_σ, Z'_σ, X''_σ, ... X'''_σ, ... sono, come è stato già specificato innanzi, le tensioni corrispondenti alle deformazioni fondamentali del Somigliana, e X_σ, Y_σ, Z_σ rappresentano tre funzioni incognite. Ci proponiamo di dimostrare che il sistema (4) ammette certamente una soluzione finita e continua, ossia che le funzioni X_σ, Y_σ, Z_σ esistono e sono finite e continue sopra σ.

Si consideri, pertanto, il sistema di equazioni integrali omogenee, corrispondente al sistema (4),

$$(5)\quad \begin{cases} 0 = -X_1(\alpha', \beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X'_\sigma(\alpha', \beta'\ ;\ \alpha, \beta).X_1(\alpha, \beta)\, d\sigma, \\ 0 = -Y_1(\alpha', \beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X''_\sigma(\alpha', \beta'\ ;\ \alpha, \beta).X_1(\alpha, \beta)\, d\sigma, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots, \end{cases}$$

e si consideri, inoltre, il sistema omogeneo, coniugato del precedente,

$$(6)\quad \begin{cases} 0 = -X_2(\alpha', \beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X'_\sigma(\alpha, \beta\ ;\ \alpha', \beta').X_2(\alpha, \beta)\, d\sigma, \\ 0 = -Y_2(\alpha', \beta') + \dfrac{1}{2\pi}\displaystyle\int_\sigma \Sigma X''_\sigma(\alpha, \beta\ ;\ \alpha', \beta').X_2(\alpha, \beta)\, d\sigma, \\ \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots \end{cases}$$

Si può dimostrare (IV, § 4) che il sistema (6) ammette le tre soluzioni linearmente indipendenti

$$(7)\quad \begin{cases} X_2^{(1)}(\alpha',\beta') = a\ , & Y_2^{(1)}(\alpha',\beta') = 0\ , & Z_2^{(1)}(\alpha',\beta') = 0\ ; \\ X_2^{(2)}(\alpha',\beta') = 0\ , & Y_2^{(2)}(\alpha',\beta') = b\ , & Z_2^{(2)}(\alpha',\beta') = 0\ ; \\ X_2^{(3)}(\alpha',\beta') = 0\ , & Y_2^{(3)}(\alpha',\beta') = 0\ , & Z_2^{(3)}(\alpha',\beta') = c\ ; \end{cases}$$

dove a, b e c rappresentano tre costanti arbitrarie, e che non ammette altre soluzioni fuori di quelle. Pertanto, in virtù della teoria del Fredholm, seguirà che, affinchè il sistema (4) ammetta soluzioni, è necessario e sufficiente che le funzioni $\overline{W}_1$, $\overline{W}_2$ e $\overline{W}_3$ soddisfino alle condizioni:

$$\int_\sigma \left\{ \overline{W}_1(\alpha,\beta)\,.\,X_2^{(1)}(\alpha,\beta) + \overline{W}_2(\alpha,\beta)\,.\,Y_2^{(1)}(\alpha,\beta) + \overline{W}_3(\alpha,\beta)\,.\,Z_2^{(1)}(\alpha,\beta) \right\} d\sigma = 0\ ,$$

$$\int_\sigma \left\{ \overline{W}_1(\alpha,\beta)\,.\,X_2^{(2)}(\alpha,\beta) + \overline{W}_2(\alpha,\beta)\,.\,Y_2^{(2)}(\alpha,\beta) + \ldots\ldots \right\} d\sigma = 0\ ,$$

$$\int_\sigma \left\{ \overline{W}_1(\alpha,\beta)\,.\,X_2^{(3)}(\alpha,\beta) + \ldots\ldots\ldots\ldots \right\} d\sigma = 0\ ;$$

ossia, per le (7), alle condizioni seguenti:

$$\int_\sigma \overline{W}_1(\alpha,\beta)\,d\sigma = 0\ ,\quad \int_\sigma \overline{W}_2(\alpha,\beta)\,d\sigma = 0\ ,\quad \int_\sigma \overline{W}_3(\alpha,\beta)\,d\sigma = 0\ .$$

Ma queste condizioni sono certamente soddisfatte, giacchè le $\overline{W}_1(\alpha,\beta)$, $\overline{W}_2(\alpha,\beta)$ e $\overline{W}_3(\alpha,\beta)$ sono le componenti delle pseudo-tensioni relative alle deformazioni $W_1(\xi,\eta,\zeta)$, $W_2(\xi,\eta,\zeta)$, $W_3(\xi,\eta,\zeta)$ (I, § 14); quindi il sistema di equazioni integrali (4) ammetterà certamente soluzioni.

Indichiamo con $\varphi(\alpha,\beta)$, $\psi(\alpha,\beta)$, $\chi(\alpha,\beta)$ una soluzione del sistema (4) e rappresentiamo, inoltre, con

$$\begin{aligned} &X_1^{(1)}(\alpha,\beta)\ ,\quad Y_1^{(1)}(\alpha,\beta)\ ,\quad Z_1^{(1)}(\alpha,\beta)\ , \\ &X_1^{(2)}(\alpha,\beta)\ ,\quad Y_1^{(2)}(\alpha,\beta)\ ,\quad Z_1^{(2)}(\alpha,\beta)\ , \\ &X_1^{(3)}(\alpha,\beta)\ ,\quad Y_1^{(3)}(\alpha,\beta)\ ,\quad Z_1^{(3)}(\alpha,\beta)\ , \end{aligned}$$

tre sistemi di soluzioni linearmente indipendenti delle (5) (si sa che, come per le (6), ne esistono tre soli linearmente indipendenti); la più generale soluzione del sistema (4) sarà allora così espressa:

$$(8)\quad \begin{cases} X_\sigma(\alpha,\beta) = \varphi(\alpha,\beta) + m\,X_1^{(1)}(\alpha,\beta) + n\,X_1^{(2)}(\alpha,\beta) + p\,X_1^{(3)}(\alpha,\beta)\ , \\ Y_\sigma(\alpha,\beta) = \psi(\alpha,\beta) + m\,Y_1^{(1)}(\alpha,\beta) + n\,Y_1^{(2)}(\alpha,\beta) + \ldots\ , \\ Z_\sigma(\alpha,\beta) = \chi(\alpha,\beta) + m\,Z_1^{(1)}(\alpha,\beta) + \ldots\ldots\ldots\ , \end{cases}$$

dove m, n e p indicano tre costanti arbitrarie.

Osserviamo che, sempre in virtù della teoria del Fredholm, le funzioni $X_1^{(i)}$, $Y_1^{(i)}$ e $Z_1^{(i)}$ $(i = 1, 2, 3)$ sono finite e continue nei punti di σ, e così pure le funzioni φ, ψ e χ; quindi anche $X_\sigma(\alpha, \beta)$, $Y_\sigma(\alpha, \beta)$ e $Z_\sigma(\alpha, \beta)$ saranno finite e continue sopra σ.

Ciò premesso, con la soluzione finita e continua X_σ, Y_σ e Z_σ del sistema (4) costruiamo gli strati elastici:

$$(9)\qquad \begin{cases} U_1(\xi, \eta, \zeta) = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_\sigma \Sigma X_\sigma u' \, d\sigma, \\ U_2(\xi, \eta, \zeta) = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_\sigma \Sigma X_\sigma u'' \, d\sigma, \\ U_3(\xi, \eta, \zeta) = \dfrac{1}{2\pi} \displaystyle\int_\sigma \Sigma X_\sigma u''' \, d\sigma. \end{cases}$$

Poichè le densità X_σ, Y_σ e Z_σ di questi strati sono funzioni finite e continue dei punti di σ, varranno le formole (II, § 11):

$$\overline{U}_1(\alpha', \beta') = -X_\sigma(\alpha', \beta') + \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma X'_\sigma(\alpha', \beta'; \alpha, \beta) \cdot X_\sigma(\alpha, \beta) \, d\sigma,$$

$$\overline{U}_2(\alpha', \beta') = -Y_\sigma(\alpha', \beta') + \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma X''_\sigma(\alpha', \beta'; \alpha, \beta) \cdot X_\sigma(\alpha, \beta) \, d\sigma,$$

$$\overline{U}_3(\alpha', \beta') = \ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

qualunque siano le costanti m, n e p; quindi, ricordando che X_σ, Y_σ e Z_σ sono soluzioni del sistema (4), avremo:

$$\overline{W}_1(\alpha', \beta') = \overline{U}_1(\alpha', \beta'), \quad \overline{W}_2(\alpha', \beta') = \overline{U}_2(\alpha', \beta'), \quad \overline{W}_3(\alpha', \beta') = \overline{U}_3(\alpha', \beta').$$

Si conclude che gli pseudo-doppî strati elastici W_1, W_2 e W_3 hanno, nei punti di σ, e dalla banda del campo finito S, le medesime pseudo-tensioni degli strati elastici (9), U_1, U_2 ed U_3; pertanto le $W_1(\xi, \eta, \zeta)$, $W_2(\xi, \eta, \zeta)$ e $W_3(\xi, \eta, \zeta)$, non potranno differire dalle $U_1(\xi, \eta, \zeta)$, $U_2(\xi, \eta, \zeta)$ ed $U_3(\xi, \eta, \zeta)$, rispettivamente, se non per una costante ciascuna (I, § 9).

Ma ora mostreremo che ci possiamo sempre giovare della arbitrarietà delle costanti m, n e p per fare in modo che le corrispondenti funzioni U_1, U_2 ed U_3 coincidano rispettivamente, nel campo S, con W_1, W_2 e W_3.

A tal fine, con le funzioni ben determinate $\varphi(\alpha, \beta)$, $\psi(\alpha, \beta)$ e $\chi(\alpha, \beta)$, finite e continue sopra σ, costruiamo i seguenti strati elastici semplici:

$$\Phi(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma \varphi(\alpha, \beta) \, u' \, d\sigma \quad , \quad \Psi(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma \varphi(\alpha, \beta) \, u'' \, d\sigma,$$

$$X(\xi, \eta, \zeta) = \frac{1}{2\pi} \int_\sigma \Sigma \varphi(\alpha, \beta) \, u''' \, d\sigma.$$

Successivamente costruiamo:

con le funzioni $X_1^{(1)}$, $Y_1^{(1)}$ e $Z_1^{(1)}$, finite e continue su σ, i semplici strati

$$\lambda_1(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(1)}(\alpha,\beta).u'\,d\sigma\ ,\quad \mu_1(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(1)}(\alpha,\beta).u''\,d\sigma,$$

$$\nu_1(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(1)}(\alpha,\beta).u'''\,d\sigma\ ;$$

con le funzioni $X_1^{(2)}$, $Y_1^{(2)}$ e $Z_1^{(2)}$, pure finite e continue su σ, i semplici strati

$$\lambda_2(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(2)}(\alpha,\beta).u'\,d\sigma\ ,\quad \mu_2(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(2)}(\alpha,\beta).u''\,d\sigma,$$

. . . . . ;

e, finalmente, con le funzioni $X_1^{(3)}Y_1^{(3)}Z_1^{(3)}$, parimenti finite e continue su σ, gli strati semplici

$$\lambda_3(\xi,\eta,\zeta)=\frac{1}{2\pi}\int_\sigma \Sigma X_1^{(3)}(\alpha,\beta).u'\,d\sigma\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ ,$$

. . . . . .

In virtù della linearità delle formole (8), avuto riguardo alle ultime posizioni fatte, le (9) si potranno quindi scrivere come appresso:

$$(10)\quad \begin{cases} U_1(\xi,\eta,\zeta)=\Phi(\xi,\eta,\zeta)+m\lambda_1(\xi,\eta,\zeta)+n\lambda_2(\xi,\eta,\zeta)+p\lambda_3(\xi,\eta,\zeta), \\ U_2(\xi,\eta,\zeta)=\Psi(\xi,\eta,\zeta)+m\mu_1(\xi,\eta,\zeta)+n\mu_2(\xi,\eta,\zeta)+\ .\ .\ .\ , \\ U_3(\xi,\eta,\zeta)=X(\xi,\eta,\zeta)+m\nu_1(\xi,\eta,\zeta)+\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ .\ . \end{cases}$$

Ora si può dimostrare (IV, §§ 5 e 7) che le funzioni $\lambda_i(\xi,\eta,\zeta)$, $\mu_i(\xi,\eta,\zeta)$ e $\nu_i(\xi,\eta,\zeta)$, $(i=1,2,3)$, assumono valori costanti in tutto il campo S: e questi valori costanti sono tali che, posto:

$$\lambda_1=a'\ ,\quad \lambda_2=a''\ ,\quad \lambda_3=a'''\ ,$$
$$\mu_1=b'\ ,\quad \mu_2=b''\ ,\quad \mu_3=b'''\ ,$$
$$\nu_1=c'\ ,\quad \nu_2=c''\ ,\quad \nu_3=c'''\ .$$

il determinante delle nove quantità $a',b',c',a'',\ldots,a''',\ldots$ è diverso da zero. Per conseguenza, sarà sempre possibile di determinare m, n e p nelle equazioni (10) in guisa che si abbiano, entro il campo S,

$$U_1(\xi,\eta,\zeta)=W_1(\xi,\eta,\zeta)\ ,\quad U_2(\xi,\eta,\zeta)=W_2(\xi,\eta,\zeta)\ ,$$
$$U_3(\xi,\eta,\zeta)=W_3(\xi,\eta,\zeta)\ .$$

Riassumendo, dunque: *condizione necessaria e sufficiente affinchè gli pseudo-doppi strati elastici* $W_1(\xi,\eta,\zeta)$, $W_2(\xi,\eta,\zeta)$ e $W_3(\xi,\eta,\zeta)$ *proposti si possano trasformare, nel campo finito* S, *in strati elastici sem-*

plici equivalenti, con densità finite e continue, è che esistano e siano finite e continue sopra σ, *le corrispondenti pseudo-tensioni di* W_1, W_2 e W_3 *dalla banda di* S.

Similmente si potrebbe ragionare per il campo infinito S′ e si troverebbe che: *condizione necessaria e sufficiente affinchè un sistema di pseudo-doppî strati elastici si possa trasformare, nel campo infinito* S′, *in semplici strati elastici equivalenti, è che esistano, e siano finite e continue sopra* σ, *le componenti delle pseudo-tensioni dalla banda di* S′.

Vogliamo, infine, osservare che i precedenti teoremi costituiscono l'estensione all'elasticità di quelli che, per la teoria del potenziale, sono stati dimostrati dal prof. Lauricella (1) e dai quali risulta che condizione necessaria e sufficiente affinchè un doppio strato W si possa trasformare in un semplice strato equivalente, nel campo finito S o nel campo infinito S′, è che esistano e siano finite e continue lungo σ le due derivate normali di W, rispettivamente dalla banda di S e di S′.

Matematica. — *Sur les fonctions permutables de* $2^{ième}$ *espèce.* Nota di J. Soula, presentata dal Socio V. Volterra.

Les solutions fondamentales de deux fonctions permutables de $2^{ième}$ espèce sont liées par des relations qui font intervenir en général les fonctions principales (2). Je voudrais indiquer rapidement dans cette Note les relations plus générales entre les fonctions principales.

1. Soient $K(xy)$, $N(xy)$ deux fonctions intégrables, permutables dans un intervalle ab. $N(xy)$ sera d'abord supposé de la forme

$$N(xy) = \sum_{i=1}^{i=n} \varphi_i(x)\, \psi_i(y) .$$

Nous supposons les $\varphi_i(x)$, et aussi les $\psi_i(y)$, linéairement indépendants. On a, en exprimant que les deux fonctions sont permutables

$$(1) \qquad \alpha_1(x)\, \psi_1(y) + \cdots + \alpha_n(x)\, \psi_n(y) = \varphi_1(x)\, \beta_1(y) + \cdots + \varphi_n(x)\, \beta_n(y)$$

$$\alpha_i(x) = \int_a^b K(xs)\, \varphi_i(s)\, ds \qquad \beta_i(y) = \int_a^b K(sy)\, \psi_i(s)\, ds .$$

Il est facile de déduire de (1), que les $\alpha_i(x)$ sont des fonctions linéaires de $\varphi_1(x) \ldots \varphi_n(x)$. Ils peuvent aussi être nuls.

(1) Nella Nota *Sull'equazione integrale di 1ª specie.....* Rendic. della R. Accad. dei Lincei, vol. XIX, 1° sem. 1910.

(2) Rendiconti R. Accad. dei Lincei, ottobre 1912.

On a donc n relations qui peuvent toujours être écrites sous la forme:

$$(2)\qquad \begin{cases} \alpha_1(x) = a_{11}\,\varphi_1(x) + \cdots + a_{1n}\,\varphi_n(x) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \alpha_q(x) = a_{q1}\,\varphi_1(x) + \cdots + a_{qn}\,\varphi_n(x) \\ \alpha_{q+1} = 0 \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \alpha_n = 0\,. \end{cases}$$

On peut avoir $q = n$ et aussi $q = 0$.

On obtiendrait de même des relations entre les $\beta_i(y)$ et les $\psi_i(y)$:

$$(3)\qquad \begin{cases} \beta_1(y) = b_{11}\,\psi_1(y) + \cdots + b_{1n}\,\psi_n(y) \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \cdots\cdots\cdots\cdots\cdots \\ \beta_n(y) = b_{n1}\,\psi_1(y) + \cdots + b_{nn}\,\psi_n(y). \end{cases}$$

Si on effectue la substitution de ces formules dans la relation (1), on trouve:

$$(4)\qquad a_{ij} = b_{ji}\,.$$

L'étude des relations (3) résultera de l'étude des relations (2). Or, les relations (2) sont identiques à celles de la Note citée (page 426). Elles peuvent se transformer de la même manière.

Après une transformation linéaire convenable, les fonctions $\varphi_n(x)$ seront, en général, des fonctions principales de $K(xy)$. Elles pourront être des solutions de l'équation

$$(5)\qquad \int_a^b K(xs)\,h(s)\,ds = 0\,,$$

ou, bien encore, des solutions de l'équation

$$(6)\qquad \int_a^b K_n(xs)\,h(s)\,ds = 0\,,$$

$K_n(xy)$ étant un noyau itéré de $K(xy)$.

Ces conclusions sont encore valables si on a pris pour $K(xy)$ la fonction $N(xy)$ elle-même.

Les fonctions $\psi(y)$ subissent elles aussi des transformations linéaires par là-même que l'on modifie les $\varphi(x)$. Elles deviennent, en vertu des relations (4), des fonctions principales du noyau $K(yx)$, ou des solutions d'équations analogues à (5) et à (6).

2. Soit maintenant $N(xy)$ une fonction quelconque permutable à $K(xy)$. Soit $N(xy, \lambda)$ le noyau résolvant de $N(xy)$. On peut écrire:

$$N(xy, \lambda) = M(xy, \lambda) + L(xy, \lambda),$$

$M(xy, \lambda)$ étant la partie irrégulière de la fonction méromorphe pour un pole λ_1 d'ordre p. On aura, de plus,

$$M(xy, \lambda) = \frac{h_p(xy)}{(\lambda - \lambda_1)^p} + \frac{h_{p-1}(xy)}{(\lambda - \lambda_1)^{p-1}} + \cdots + \frac{h_1(xy)}{\lambda - \lambda_1}.$$

$N(xy, \lambda)$ est permutable à $K(xy)$ (1), et le résultat de la composition de ces deux fonctions est:

$$\frac{\int_a^b K(xs)\, h_p(sy)\, ds}{(\lambda - \lambda_1)^p} + \cdots + \frac{\int_a^b K(xs)\, h_1(sy)}{\lambda - \lambda_1} + \int_a^b K(xs)\, L(sy, \lambda)\, ds =$$

$$= \frac{\int_a^b h_p(xs)\, K(sy)\, ds}{(\lambda - \lambda_1)^p} + \cdots + \frac{\int_a^b h_1(xs)\, K(sy)\, ds}{\lambda - \lambda_1} + \int_a^b L(xs\lambda)\, K(sy)\, ds.$$

On peut déduire, de là,

$$\int_a^b K(xs)\, h_1(sy)\, ds = \int_a^b h_1(xs)\, K(sy)\, ds.$$

$h_1(xy)$ est permutable à $K(xy)$; or, $h_1(xy)$ est de la forme:

$$h_1(xy) = \sum_{i=1}^{i=n} \varphi_i(x)\, \psi_i(y).$$

Les fonctions $\varphi_i(x)$ sont un système complet de fonctions principales relatives à la constante λ_1.

Les fonctions principales de $N(xy)$ *sont donc des combinaisons linéaires de fonctions principales de* $K(xy)$ *et de solutions des équations* (5) *et* (6).

Il serait facile de préciser et de montrer, par exemple à l'aide des relations (4), que les $\psi(y)$ se comportent comme les $\varphi(x)$.

3. Les propriétés précédentes mettent en évidence l'analogie des fonctions $h(x)$, solutions des équations (5) et (6), et des fonctions principales. Elles sont les fonctions principales pour la constante λ_1 égale à l'infini. On sait que cette analogie ne se poursuit pas partout. Les fonctions $h(x)$ indépen-

(1) Volterra, Rendiconti R. Accad. dei Lincei, 20 febbraio 1910, § 8.

dantes ne sont pas toujours en nombre fini et il n'y a aucune relation entre les solutions des équations (5) et (6) et celles de l'équation (7):

$$(7) \qquad \int_a^b K(sy)\, l(s)\, ds = 0.$$

comme cela résulte de la théorie de M. Schmidt.

Cependant, il est possible de montrer, par un procédé analogue à celui du paragraphe précédent, que toute solution de (6) est orthogonale aux fonctions principales $\psi(y)$ correspondant à des constantes caractéristiques finies.

Chimica — *Isonitramminossima e bis-nitrosoisonitrammina dell'amilene* (1). Nota di Guido Cusmano, presentata dal Socio A. Ròiti.

È noto che, facendo agire gli ossidi dell'azoto, il cloruro e il bromuro di nitrosile sugli idrocarburi in cui esiste l'aggruppamento $>C=CH-$, generalmente non si ottengono i derivati nitrosilici $>CX-CHNO$ (X = ONO, ONO_2, Cl, Br) ma i loro polimeri $[>CX-CHNO]_2$. Tuttavia O. Wallach (2) ha provato l'esistenza in soluzione del nitrosocloruro del pinol, e J. Schmidt (3) ha descritto un nitroso-nitrito del trimetiletilene, solido e ben cristallizzato; però, anche tali sostanze si polimerizzano in breve tempo. Il medesimo comportamento presentano i composti nitrosilici secondarî ottenuti per diversa via; così l'etere dell'acido α-nitroso-propionico e altri (4). In alcuni casi, poi, così i nitroso- come i bis-nitroso-composti, sotto l'influenza o del calore, o dei solventi o degli acidi o delle basi, possono trasformarsi in ossime monomolecolari; ciò avviene, per esempio, per i corpi sopracitati.

Però, questa trasformazione in ossime è stata sempre osservata quando nei bis-nitroso cloruri, -bromuri, -nitrositi e -nitrosati, per azione dell'ammoniaca (5), delle ammine (6), dell'idrossilammina (7), degli alcoolati (8),

(1) Lavoro eseguito nel Laboratorio di Chimica generale del R. Istituto di Studî Superiori in Firenze.

(2) Ann. *306*, 279 [1899].

(3) Berichte *35*, 2323 [1902].

(4) O. Piloty e Schwerin, Berichte *34*, 1863 [1901]; Schmidt e Widmann, ibid., *42*, 497, 1886 (1909).

(5) O. Wallach, Ann. *241*, 320; *253*, 262; Leach, Journ. ch. Soc, [1905], 1.

(6) O. Wallach, Ann. *241*, 317; *245*, 262; *252*, 134; *253*, 262; *268*, 217; *270*, 192; *277*, 121; *279*, 392; *324*, 103; *327*, 132; *329*, 370; *345*, 143, ecc.

(7) G. Cusmano, Gazz. ch. ital., XL, II. 122 [1910] e 525; C. e A. Linari XLII, I. 1 [1912].

(8) O. Wallach, Ann. *245*, 266; *306*, 281; *332*, 328; *345*, 144, ecc.

dei cianuri (1) e azotidrati alcalini (2), si sostituiscono Cl, Br, ONO, ONO_2 con i radicali di detti reagenti. Ed è da notare che dalle numerose ossime così ottenute, come anche da quelle che nascono, come si è accennato, per trasposizione molecolare, non si è mai passati a nitroso- o a bis-nitrosocomposti.

A norma di tali fatti, l'isonitrammina che si ha, facendo agire l'acido nitroso sulla idrossilamminossima del trimetiletilene (3), dovrebbe essere ancora un'ossima monomolecolare:

$$(CH_3)_2.C(NH.OH)-C(=N.OH).CH_3 + HNO_2 = (CH_3)_2.C(N_2O_2H)-C(=N.OH)-CH_3 + H_2O$$

Invece, crioscopicamente in acqua, per concentrazioni da 0.40 a 1,95 % si è trovato che il suo peso molecolare oscilla tra 246 e 241. Per la formola scritta si calcola 162: i numeri forniti dall'esperienza fanno, quindi, concludere per un polimero, potendosi attribuire il loro valore alquanto basso alla parziale dissociazione ionica che il composto deve subire nell'acqua, conformemente alla sua natura di debole acido. Ma è lecito di affermare, in contrasto con quanto finora si conosce, che si tratta di un composto bis-nitrosilico

$$\left[(CH_3)_2.C(N_2O_2H)-CH(NO)-CH_3\right]_2 \quad ?$$

Si hanno questi fatti. Mentre l'isonitrammina si mantiene a lungo inalterata in acido cloridrico, il suo sale sodico cede a esso idrossilammina piuttosto rapidamente, trasformandosi in una chetoisonitrammina. È presumibile, perciò, che il gruppo carbossinico sia presente solo nel secondo, e che nell'isonitrammina si abbia, invece, il gruppo $>CH.NO$. D'altra parte, ancora con il metodo crioscopico e in soluzione acquosa, per concentrazioni dal 0.94 all'1,38 % si ottiene per il detto sale il peso molecolare apparente 86.2-86,9. Come si vede, si è assai vicini al valore calcolato per $\frac{C_5H_{10}N_3O_3Na}{2} = 91,63$, mentre per il sale di una bis-isonitrammina-ossima dissociata nei tre ioni

$$\left[(CH_3)_2.C(N_2O_2)-C(=N.OH)-CH_3\right]'' \quad \text{e} \quad 2\,Na^{\cdot}$$

si calcola 122,66. Risulta, dunque, che il peso molecolare doppio è legato

(1) Tilden, Journ. ch. Soc. [1905] 344; Leach, ibid., 413.
(2) Forster e Gelderen, ibid. [1911], 239; F. e Newmann, ibid., 244.
(3) Cusmano, Gazz. ch. ital. XL, II 525.

alla presenza del gruppo $>CH\,NO$, e si può concludere che il prodotto ottenuto nella reazione fra l'idrossilamminaossima dell'amilene e l'acido nitroso sia proprio una bisnitroso-isonitrammina. La di cui formazione, tuttavia, è verosimilmente preceduta da quella di una isonitramminossima, che tosto subisce una trasposizione interna e si polimerizza. Difatti, raccogliendo il composto appena formato, si ha per esso il p. f. 71°, e dopo breve tempo, o cristallizzazione dai comuni solventi, si trova, invece, 82°. E siccome, trattando con acidi il sale sodico sopra ricordato, si osserva la transitoria apparizione del medesimo composto fondente a 71°, quest'ultimo potrebbe appunto essere l'isonitramminossima. Riassumiamo le dette trasformazioni:

$$2(CH_3)_2.C(NHOH)-C(=N.OH)-CH_3 \xrightarrow{2HNO_2}$$

$$2(CH_3)_2.C(N_2O_2H)-C(=NOH)-CH_3 \longrightarrow 2(CH_3)_2.C(N_2O_2H)-CH(NO)-CH_3$$

$$2(CH_3)_2.C(N_2O_2Na)-C(=NOH)-CH_3 \longleftarrow \left[(CH_3)_2.C(N_2O_2H)-CH(NO)-CH_3\right]_2$$

Risulta, da tutto ciò, che è possibile il passaggio dalle ossime $>CX-C(=N.OH)-$ ai composti nitrosilici $>CX-CH(NO)-$, e non solamente, come i numerosi esempî conosciuti lasciavano supporre, il passaggio inverso. Si tratta di vedere se il fatto ora trovato si ripeta ogni qualvolta si sostituisce a X il radicale isonitramminico; ovvero, se in seguito a tale sostituzione nel composto descritto siasi fortuitamente realizzata una condizione di equilibrio favorevole a quel movimento intramolecolare. Mi propongo di studiare in questo senso altre isonitrammine.

Bis-nitroso-isonitrammina dell'amilene.

Aggiungiamo alcune altre notizie alla descrizione di questo composto, data qualche tempo addietro (1). Esso presenta una notevole stabilità in confronto con le altre isonitrammine conosciute, alifatiche (2), aromatiche (3) e terpeniche (4). Sappiamo che il gruppo isonitramminico subisce facilmente

(1) Cusmano, loc. cit.

(2) Frankland, Liebig's Ann., *99*, 342; Lachmann, Ber. deut. ch. Ges., *33*, 1024 [1900]; W. Traube, Liebig's Ann., *300*, 59 (1898).

(3) Bamberger, Ber. deut. ch. Gesell., *31*, 574, ecc.

(4) Cusmano, Gazz. ch. ital., XXXIX, II, 453 [1909], e loc. cit.

l'azione degli agenti chimici. Gli acidi minerali, o lo trasformano nel gruppo ossamminico, come avviene per gli acidi isonitramminici di W. Traube e per la maggior parte delle isonitrammine aromatiche, oppure addirittura lo staccano sotto forma di acido iponitroso, come nella *p*-nitrobenzilidenisonitrammina (1) e nelle isonitramminossime del pinene, terpineol, ecc. Quest'ultima reazione si effettua, talora, anche sotto l'influenza degli alcali, come osservarono Hantzsch e Sauer (2) nel caso della dimetilnitroso-ossi-urea, e come è stato descritto per le suddette isonitrammine terpeniche. Il derivato dell'amilene, singolarmente, conserva intatto il gruppo isonitramminico nell'acido cloridrico e negli alcali; di fronte all'acido nitroso, però, lo cambia con il nitrosile. Si forma così una

Bis-nitroso ossima $\left[\begin{matrix}(CH_3)_2{=}C & \text{---} & C{-}CH_3 \\ | & & \| \\ NO & & N.OH\end{matrix}\right]_2$

Si prepara una soluzione dell'isonitrammina nella minima quantità di acqua, e si versa lentamente in una soluzione, pure acquosa, equimolecolare, di nitrito sodico. Si ha un notevole sviluppo di gas incoloro, e la soluzione imbrunisce. Lasciandola qualche tempo sull'acido solforico, in essiccatore, si va decolorando e, con la concentrazione, deposita gruppi di belle tavolette. Rapidamente lavate e asciugate, queste fondono a 83°. Ma se si lasciano a sè, il punto di fusione va salendo, e in fine si fissa a 140°. Questo stesso punto di fusione si ottiene subito se si fanno cristallizzare da etere, da benzolo o da acqua. Nel primo caso si raccolgono cristalli riuniti a rosetta, incolori, trasparenti; nel secondo cristalli liberi, prismatici, grossi, spesso colorati in paglierino. Con il tempo pèrdono la trasparenza e assumono aspetto di porcellana, senza però che il punto di fusione varii. All'analisi, gr. 0.0765 dettero: N cc. 14 a 10°,7 e 764 mm.; d'onde: N °/₀ trovato 22,0; calcolato per $C_5H_{10}O_2N_2$, 21,54.

La sostanza possiede un sapore fortemente amaro. È solubile alquanto nell'acqua tiepida, molto nell'alcool, anche freddo, e nell'etere e benzolo bollenti.

Come risulta dall'analisi, contiene un atomo di azoto in meno della bis-nitroso isonitrammina, da cui si parte. Dei due atomi d'azoto rimanenti, l'uno si può separare, per idrolisi, sotto forma d'idrossilammina: il gruppo nitroso secondario della bis-nitrosoisonitrammina si è, pertanto, trasformato in gruppo ossimico. In relazione a ciò, il nuovo prodotto si scioglie negli idrati alcalini e negli acidi. Dato, poi, che esso colora in azzurro la soluzione solforica di difenilammina e, riscaldato, emette l'odore pungente dei

(1) Hantzsch, Ber. deut. Gesell., *31*, 177 [1898].

(2) Liebig's Ann., *300*, 59 [1898].

nitrosocomposti terziarî, l'altro atomo d'azoto appartiene a un gruppo nitrosilico. Quest'ultimo è quanto rimane del gruppo isonitramminico, sul quale solamente si è quindi svolta la sopradescritta azione dell'acido nitroso.

Il peso molecolare della sostanza, determinato per via crioscopica in acqua alla concentrazione del 0,85 %, risultò 266, invece di 260 calcolato per $[C_5 H_{10} O_2 N_2]_2$; e, corrispondentemente, essa sostanza fornisce soluzioni e liquidi di fusione incolori.

Isonitramminossima dell'amilene.

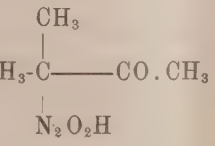
Come si è innanzi accennato, allo stato libero è molto instabile, e si trasforma tosto nella bis-nitrosoisonitrammina. Ma si prepara facilmente il suo sale sodico, sciogliendo quest'ultima nel carbonato corrispondente; e da esso, per doppia decomposizione, si hanno i sali dei metalli pesanti. Il sale di rame è azzurro-chiaro, poco solubile in acqua, solubile a caldo in alcool, da cui cristallizza. Il sale d'argento è amorfo, bianco, poco alterabile alla luce.

Eteri etilici. — Allo scopo di vedere se quest'isonitrammina, come la fenilisonitrammina, dèsse due eteri isomerici, abbiamo fatto reagire i sali di sodio e di argento con ioduro d'etile. Dal sale di sodio anidro, riscaldato in soluzione di alcool assoluto con ioduro d'etile, si è avuto un olio, che non cristallizzò.

Dal sale d'argento, invece, dopo lungo riscaldamento con eccesso di ioduro di etile, in soluzione d'etere secco, si ebbe una sostanza cristallina, bianca, con il p. f. 119°. È solubile a caldo in etere, da cui cristallizza bene, per raffreddamento. Dà la reazione di Liebermann e riduce il liquido di Fehling, dopo idrolisi con acidi diluiti.

Gr. 0,0911 dettero N cc. 17,00 a 11°,5 e 765 mm.: N trovato % 22,54; calcolato per $C_7 H_{15} N_3 O_3$, 22,22.

Isonitrammina del metil(2)butanone

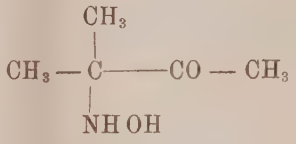


Questo composto si ottiene quando si fa nascere l'isonitramminossima dell'amilene in ambiente acido, nel quale essa perde rapidamente il gruppo ossimico.

Si scioglie nell'acqua il sale sodico dell'isonitramminossima, si aggiunge molto acido cloridrico e si fa concentrare su acido solforico. In breve tempo

si separano grandi cristalli tabulari, poligonali, trasparenti, incolori o leggermente azzurri, che fondono a 62°; nella soluzione rimane cloridrato di idrossilammina.

Il medesimo composto si può preparare, facendo agire l'acido nitroso sulla chetoidrossilammina



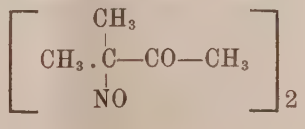
da me descritta in altra occasione (¹). Si mescolano a poco a poco due soluzioni acquose, diluite e raffreddate, del cloridrato della base ora rammentata e di nitrito sodico, e si fa concentrare, il tutto su acido solforico, nel vuoto. A poco a poco, si depongono i grandi cristalli della cheto-isonitrammina.

Questa è alquanto solubile in acqua calda: molto in alcool e in etere. Si purifica facilmente mediante cristallizzazione da tale solvente. Colora in azzurro la soluzione solforica di difenilammina; non dà nessuna colorazione con cloruro ferrico, come, invece, fanno molte altre isonitrammine. Nonostante la sua funzione chetonica, non reagisce in soluzione acquosa con semicarbazide o con idrazina. Ha reazione acida con la tintura di tornasole, e si scioglie nelle soluzioni concentrate dei carbonati alcalini; però i sali risultanti non sono così stabili come quelli dell'ossima relativa, e si idrolizzano facilmente. Nell'acqua subisce una parziale dissociazione ionica, come si può arguire dal fatto che il peso molecolare, determinato con il metodo crioscopico, in quel solvente, risulta, alla concentrazione del 0.77 %, 109 invece di 146.

La chetoisonitrammina è abbastanza stabile: cristallizza dall'acido cloridrico concentrato, e, sospesa nell'acqua, si può riscaldare senza che si decomponga, sino alla temperatura di 95°. Ma riscaldata a secco, verso 60° si colora in azzurro; poi fonde rapidamente, svolgendo vapori nitrosi, e dà un olio di color verde, che, in breve, cristallizza quasi per intiero.

La parte solida si separa dalla liquida, mediante lavaggio con etere, in cui la prima è poco solubile a freddo; indi si scioglie in esso all'ebollizione. Con il raffreddamento cristallizza in tavolette quadrangolari incolori, con p. f. a 99°. Non ha reazione acida; si dimostra un composto nitrosilico, colorando in azzurro la soluzione solforica di difenilammina. Probabilmente si tratta di un polimero

2-metil-2-nitroso-butanone



(¹) Gazz. chim. ital., XL, II, 525.

poichè nè allo stato solido, nè in soluzione, o fuso, presenta il caratteristico colore azzurro dei composti nitrosilici monomolecolari. La esigua quantità, della quale potei disporre, non permise di compirne lo studio.

Ringrazio cordialmente il laureando sig. E. Taddei, per la sua valida collaborazione.

Chimica. — *L'essenza di Crithmum maritimum* Linn. *di Sardegna* (1). Nota di L. Francesconi ed E. Sernagiotto, presentata dal Corrispondente L. Balbiano.

Nel raccogliere la Seseli Bocconi per lo studio dell'essenza (2) notammo, nella località in cui cresce, un'altra ombrellifera molto affine, il *Crithmum maritimum* Linn. (Criste marine dei francesi) la cui essenza, studiata da F. Borde (3) e quindi da M. Délépine (4), risultava per la maggior parte formata da pinene destrogiro, dipentene, p.cimene, etere metilico del timolo, dillapiolo, con traccie di eucaliptolo, di due fenoli liberi; di un prodotto di odore di Neroli, di un alcool di odor di rose e di un acido grasso di elevato peso molecolare. Poichè l'essenza di Seseli risultava per la massima parte di L-Pinene e di D.β. Fellandrene, abbiamo voluto vedere se, essendo le condizioni di vita e di ambiente identiche per le due piante, l'essenza del *Crithmum* cresciuto in queste località contenesse il Fellandrene, che per le speciali condizioni in cui si forma il nitroso cloruro è facile identificare anche se in piccola quantità ed in presenza di altri terpeni (5).

L'estrazione fatta a questo semplice scopo, di alcuni chilogrammi di erba, ci diede però un'essenza di costanti fisiche assai diverse da quelle date dai citati autori, perchè, specie il potere rotatorio delle prime frazioni era molto basso e lontano quindi dal 47°,45 della prima frazione dell'essenza del Délépine (6).

Ora è noto che, cambiando le condizioni di ambiente si possono avere delle notevolissime variazioni nei costituenti l'essenza di una pianta, e perciò abbiamo raccolto il *Crithmum* e fatto lo studio della sua essenza.

Si raccolse in due località diverse e si distillarono le sue parti aeree separatamente, ottenendo dei risultati che già *a priori* ci portarono a costituenti diversi da quelli dati dal Délépine, e che qui esponiamo sembrandoci che possano avere un interesse chimico e biologico pel fatto che le due piante

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale della R. Università di Cagliari.
(2) Acc. Lincei, vol. XX, ser. 5ª, 2° sem., fasc. 6, pag. 249; Id. fasc. 9, pag. 481.
(3) Bull. Sciences farmac., tom. XVI, 1909, pag. 393.
(4) Bull. Soc. chim., tom. V, 1909, pag. 962; tom. VII, 1910, pag. 468.
(5) Acc. Lincei, vol. XX, ser. 5ª, 2° sem., fasc. 7, pag. 325.
(6) Loc. cit., pag. 469.

che fornirono le essenze, crebbero in località geograficamente e geologicamente differenti (1).

Estrazione dell'essenza. — L'estrazione dell'essenza fu fatta dapprima su tutta la pianta nel periodo immediatamente precedente l'emissione dei fiori (fine luglio). Iniziata la fioritura, iniziammo l'estrazione sulle diverse parti della pianta, nell'apparecchio usato per il Bupleurum F. con H = 2 e $^1/_2$ atm. che ci diede resa migliore.

Pianta di Carloforte (estate 1911). — Kg. 120 di erba integrale diedero gr. 110 di essenza. (Parte dell'erba erasi alquanto rovinata durante il viaggio). Resa 0,091 %. L'essenza ha un gradevole odore ricordante il prezzemolo, è densa, poco meno dell'acqua, di colore giallo-rossastro. Ridistillata lentamente in corrente di vapore ad H ord. dà due frazioni; una densa torbida rossastra, più pesante dell'acqua, che resta indietro, ed una notevolmente più leggera, quasi incolora di cui

$$Ps\ (27°) = 0{,}8817\ ;\ \alpha . d = +\ 6°{,}05\ ;\ Nd = 1{,}4813.$$

La reazione dell'essenza intera è leggermente acida:

$$Is = 5{,}19\ ;\ I.ac. = 9{,}40.$$

Si hanno cioè piccole quantità di eteri e di alcooli liberi.

Frazionando la parte volatile in palloncino Bruhl (ad H ord.) a 4 bolle si ha:

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	177°	0,8498	1,4749	+ 9°,15
II	179-82°	0,8502	1,4770	+ 7,42
III	184-87°	0,8608	1,4793	+ 5,32
IV	residuo	0,9882	1,5049	+ 0,98

le quali ad H ord. dànno:

Frazione I.

	P. eb.	Nd	d
A	175°	1,4724	+ 11°,99
B	176	1,4734	+ 8,77
C	178	1,4740	+ 8,86

(1) La pianta del Délépine fu raccolta fra Fouras e la Rochelle, nella spiaggia atlantica della Charente inf. in terreni Kidmeridgiani (giurese inf. serie neo-giurassica); calcari eolitici inferiori alla Rochelle (Lacroix, Mineralogie, vol. I, pag. 482; vol. III, pag. 495) e strati cenomaniani (Sup. cretaceo) a Fouras (A. del Lapparent, *Traité de Geologie*, Paris, 1906, pp. 1397-1398. La pianta nostra si raccolse alle « Tacche gianche » di Carloforte, isola di S. Pietro, su trachiti sopportate da tufi trachitici, del terziario medio ed a S. Elia nelle vicinanze di Cagliari (d'onde provenne la maggior parte del *Crithmum* da noi studiato), su di un lenzuolo di calcare Elveziano compatto a gres alternati a calcari argillosi, che molto probabilmente sono da riferirsi all'Aquitaniano. Dobbiamo queste indicazioni alla cortesia del chiar.mo prof. D. Lovisato.

Frazione II.

D	178	1,4748	+ 8,01
E	180	1,4753	+ 6,71

Frazione III.

F	182	1,4756	+ 0,94
G	187	1,4772	+ 0,77
Residuo	—	1,4877	0,00

Date le piccole quantità di alcooli dell'essenza integrale, non si fece il loro dosaggio nelle frazioni singole.

Fenoli. Cc. 10 dell'essenza vengono emulsionati con ccm. 40 di KOH al 15 %, in tubo graduato e dànno una diminuzione appena sensibile di volume, quindi solo tracce di fenoli.

Composti carbonilici. Cmc. 5 di essenza sbattuta con 20 cmc. di bisolfito sodico al 40 % e cmc. 5 di alcool. non dànno neppure dopo molti giorni, precipitato. È negativa la ricerca specifica del carvone, con idrogeno solforato. *Con acido solforico ed anidride acetica si ha colorazione rosso vinosa.*

Essenza del Crithmum di Capo S. Elia e spiaggia del Poetto (Cagliari 1911). — Kg. 188 della pianta integrale in corrente di vapore dànno gr. 300 di essenza. Resa 0,16 %. Ps = 0,9816 (29°); α.d + 3,18; Nd = 1,4978.

Acidità pressochè nulla. Is = 6,50; I. ac. = 11,24.

Odore gradevole di prezzemolo; colore giallo-rossastro.

Ridistillata lentamente in corrente di vapore dà una parte volatile (A) gr. 155 più leggera dell'acqua, ed una non volatile (B) più pesante, gr. 145.

B: Ps = 1,1463; α.d + 0°,79; Nd = 1,5249; Is = 7,51; I. ac. = 12,11.

A: Ps = 0,8611; Nd = 1,4761; α.d + 5°,83; Is = 6,5; I. ac. = 11.24.

Questa ad H = 25 mm. dà:

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	100°	0,8419	1,4738	+ 9°,04
II	102	0,8440	1,4733	+ 5,82
III	105	0,8481	1,4741	+ 3,61
Residuo	—	1,0201	1,5074	+ 1,01

L' I.s del residuo è = 10,01.

L'analisi dell'essenza integrale indica, in questa, notevoli quantità di composti ossigenati.

Sost gr. 0,2752 ; CO^2 gr. 0,7676 ; H^2O gr. 0,2276.

Pari a C % = 76,05 ; H % = 9,40. La prima frazione volatile si avvicina invece ad un terpene:

Sost. gr. 0,2236 ; CO^2 gr. 0,7314 ; H^2O gr. 0,2372.

Trovato : C % = 85,60 H % = 11,83. Calcolato per $C^{10}H^{16}$ C % 88.23. H % = 11,76.

Essenza di foglie di Crithmum di Cagliari (1911). — Kg. 290 di foglie dànno gr. 675 di essenza (Resa 0,33 %).

Ps 0,9889; Nd 1,4989 ; α . d + 3°,65.

Acidità quasi nulla. Is = 7,10 ; l. ac. = 10,47. Mancano i fenoli ed i composti carbonilici. In corrente di vapore ad H ord. dà le due frazioni volatile (A) e fissa (B) in quantità quasi eguali.

B : Ps = 1,2106 ; Nd = 1,5251 ; α . d + 0°,00 ; Is = 7,68 ; I. ac. = 10.96.

A : Ps = 0,8579 ; Nd = 1,4751 ; α . d = 7°,45.

Questa in bagno di lega ad H = 30 mm. dà :

	P. eb.	Ps	Nd	d
I	106°	0,8428	1,4708	+ 14°,37
II	108	0,8420	1,4706	+ 14,37
III	109	0,8432	1,4707	+ 9,97
IV	113	0,8427	1,4712	+ 8,74
V	—	0,8464	1,4716	+ 5,28
VI	—	0,8671	1,4781	+ 2,46
Residuo	—	1,0640	1,5152	—

La I e II riunite, dànno ad H ord. :

	P. eb.	Ps (21°)	Nd	d
A	174°	0,8452	1,4722	+ 15°,92
B	176	0,8455	1,4730	+ 15,02
C	177	0,8467	1,4739	+ 12,20
D fino a	183	0,8476	1,4758	+ 7,72

Essenza dei cauli (Cagliari 1911). — Kg. 86 di cauli dànno gr. 110 di essenza (Resa 0,12 %).

Ps = 1,0163 ; Nd = 1,5025 ; α . d + 2°,37.

L'essenza è difficile a separarsi per il Ps quasi eguale a quello dell'acqua; ha il solito odore gradevole; acidità quasi nulla.

Is = 6,80 ; I. ac. = 15,20, tracce di fenoli ed assenza di composti carbonilici. In corrente di vapore dà le due parti (A) e (B), delle quali la (B) è predominante. La parte A : Ps = 0,8791 ; Nd = 1,4792 ; α . d + 5°.24 ; Is = 8,87 ; I. ac. = 15,40.

Ad H = 45 mm. dà :

	P. eb.	Ps	Nd	α . d
I	112°	0,8432	1,4732	+ 9°,38
II	113	0,8436	1,4738	+ 6.03
III	114	—	1,4738	—
Residuo	—	0,9953	1,5013	+ 1.23

Essenza dei fiori (Cagliari 1911). — Kg. 35 di fiori dànno gr. 135 di essenza (Resa 0,38 %).

Ps = 0,9251 ; Nd = 1,4863 ; α . d + 5.20.

Acidità piccolissima, Is = 6,09 ; I. ac. = 10,18.

L'essenza è scorrevole, gialla verde, di odore acuto.

Col vapore ad H ord. dà le due frazioni (A) e (B) nel rapporto circa di 3 : 1 .

A : Ps = 0,8681 ; Nd = 1,4762 ; α . d + 6°,43.

Ad H = 36 mm. dà :

	P. eb.	Ps	Nd	α . d
I	106°	0,8443	1,4720	+ 10°,74
II	108	0,8451	1,4726	+ 7,92
III	110	0,8496	1,4738	+ 4.48
Residuo	—	1,361	1,5093	+ 0.05

Essenza dei semi (Cagliari 1911). — Kg. 15,500 di semi freschi dànno 48 gr. di essenza più leggera dell'acqua e di odore gradevole. L'estrazione in corrente di vapore, anzichè coll'apparecchio a pressione fu fatta pressione ordinaria.

Ps = 0,9822 ; Nd = 1,5005 ; α . d + 4°,39. Acidità nulla; Ps = 7,69; I. ac. = 18,93. In corrente di vapore dà (A) e (B) quasi eguali.

A : Ps = 0,8838 ; Nd = 1,4934 ; α . d + 5°,23.

Frazionata ad H ord.:

	P. eb.	Ps	Nd	α . d
I	178	—	1,4767	+ 11°,50
II fino a	180	—	1,4788	+ 7,85

Residuo fortemente colorato.

La parte meno volatile delle diverse essenze contiene una sostanza solida che si può separare dal magma o per raffreddamento con miscuglio frigorifero o per diluizione con alcool. Detta sostanza fonde a 64° ed è stabilissima. Di essa ci occuperemo più avanti.

Riuniamo in una tabella le costanti fisiche chimiche dell'essenza integrale e della parte più volatile, che più c'interessa:

Essenza integrale:	Pianta in t°	foglie	cauli	fiori	semi
Resa %	0,16	0,23	0,12	0,30	0,34
Ps	0,9816	0,9899	1,0163	0,9251	0,9822
Nd	1,4978	1,4989	1,5025	1,4863	1,5003
d.	3°,186	3°,65	2°,37	5°,20	4°,39
Ind. sap.	6,50	7,10	6,80	6,09	7,69
Ind. sap.; Ac. . .	11,24	10,47	15,20	10,18	18,93
Etere	2,27	2,48	2,38	2,13	2,69
Alc. comb	1,80	1,96	1,87	1,68	2,12
Alc. orig.	1,30	0,92	2,33	1,13	3,10
Parte volatile:					
Ps	0,8612	0,8579	0,8791	0,8681	0,8838
Nd	1,4761	1,4751	1,4792	1,4762	1,4834
d.	5°,83	7°,45	5°,24	6°,43	5°,23
Rapporto fra la parte volatile e la fissa	51,6/48,4	5/5	45,45/54,55	72/23	52/48

Conclusioni. — La resa, come si vede fu sempre piccola; inoltre le essenze risultarono diverse a seconda delle parti da cui provennero. La resa fu massima nei semi, diminuì gradatamente nei fiori, foglie, per ridursi ad un terzo nei cauli. Variano invece diversamente le proporzioni fra la parte volatile o terpenica e la parte più fissa. Negli organi eminentemente assimilatori, foglie, il rapporto è 1 : 1, mentre nei cauli, organi di traslazione, aumenta notevolmente la parte fissa in modo che il rapporto si riduce a $^1/_5$.

Nei fiori invece, dove l'essenza si va accumulando, la parte terpenica predomina con un rapporto di 3 : 1 nei semi il rapporto si riavvicina a quello delle foglie. Le quantità degli alcooli liberi e degli eteri sono piccole; tuttavia risulta che l'etere, pur mantenendosi pressochè uguale, ha un minimo nei fiori ed un massimo nei semi; l'alcool libero invece è in maggior quantità nei semi e diventa minimo nei fiori e nelle foglie. L'essenza distillata in corrente di vapore a pressione ordinaria si divide in due parti in quella volatile si accumulano in massima parte i componenti terpenici, in quella non volatile i composti ossigenati. Gli eteri e gli alcooli si spartiscono in

proporzioni pressochè uguali, ma ciò è relativo all'insistenza della distillazione. Ciò risulta dal confronto fra le proprietà chimiche delle due parti. Essi sono causa del leggero potere rotatorio che spesso si riscontra nella parte fissa e nelle ultime frazioni di quella volatile.

La parte terpenica consta evidentemente di due terpeni almeno; ma il potere rotatorio basso, l'elevato indice di rifrazione delle prime frazioni, escludono, insieme con l'elevato punto di ebullizione di queste, che il loro costituente principale possa essere il destro pinene, che invece fu trovato predominante nell'essenza studiata dal Délépine.

Invece si prevede l'esistenza di un terpene a due doppî legami, destrogiro. Le costanti fisiche delle due ultime frazioni, non escludono *a priori* che si tratti di Dipentene, sebbene questo abbia normalmente un punto di ebullizione un poco più basso. Lo studio chimico dell'essenza chiarirà la sua costituzione.

Appendice. — Nell'agosto-settembre 1912, ripetemmo l'estrazione dell'essenza per verificare i dati ottenuti nell'anno precedente sulla natura dei suoi componenti e completarne lo studio.

Kg. 367,5 di erba ci diedero gr. 930 di essenza (Resa 0,25 %) che distillata lentamente in corrente di vapore, si scinde nelle due solite frazioni: una volatile (gr. 365) ed una più pesante (gr. 556).

La parte volatile, sottoposta a distillazione frazionata (H = 759,7) dà:

	P. eb.	Nd	Deviaz. (tubo 1 dem)
I	172°	1,4737	+ 0,502
II	173	1,4748	+ 0,468
III	174	1,4755	+ 1,105
IV	175	1,4765	+ 3,986
V	176	1,4777	+ 3,464
VI	177	1,4789	+ 3,628
VII	178	1,4800	+ 2,994
VIII	179	1,4806	+ 3,058
IX	180	1,4792	+ 2,454
X	181	1,4795	+ 2,00
XI	182	1,4803	+ 2,566
XII	183-90°	1,4822	+ 2,498
XIII	190 in su	1,4859	+ 3,324
Residuo	—	1,5048	—

Su queste frazioni si ripeterono le ricerche eseguite sull'essenze del 1911. Il loro risultato sarà oggetto della Nota seguente.

Chimica. — *Contributo allo studio dell'azione di alcuni acidi organici nella scomposizione dell'acqua ossigenata* (1). Nota di C. Porlezza e G. Norzi, presentata dal Socio R. Nasini.

Tra i numerosi studî eseguiti sull'acqua ossigenata, vi è quello riguardante la stabilità delle sue soluzioni, problema di qualche interesse sotto molteplici aspetti e in particolare sotto l'aspetto industriale. Infatti su tale questione non mancano ricerche intese soprattutto a studiare l'influenza dell'aggiunta di sostanze estranee alle soluzioni di acqua ossigenata allo scopo di aumentare la conservabilità di questa o studiarne il processo di decomposizione.

Così abbiamo i lavori di W. Spring (2), di Kastle e Clarke (3) che studiano la decomposizione di soluzioni di acqua ossigenata riscaldandole dopo aggiunta di diverse sostanze. Ultimamente Lemoine (4) ha studiato la decomposizione dell'acqua ossigenata mediante il calore; altri osservatori avevano esaminato l'influenza di altri agenti quali la luce, l'emanazione di radio, i fermenti inorganici e organici, ecc.

Una intera serie di ricerche riguarda poi i ritardi o gli acceleramenti che si osservano nella scomposizione dell'acqua ossigenata (provocata da metalli od ossidi metallici) per aggiunta di diverse sostanze. Si tratta però in massima parte di esperienze sui cosiddetti « veleni » dei catalizzatori, e infatti vengono sperimentati HCN, H_2S, urea, tiourea e varii sali inorganici.

La parte del problema che più a noi interessava era però quella dei mezzi impiegati per la conservazione dell'acqua ossigenata.

W. Heinrici (5) nel 1906, in un suo brevetto, consiglia l'aggiunta di piccole quantità di sostanze a reazione neutra della categoria delle ammidi, immidi e dei derivati di alcune basi aromatiche.

Prima di quest'epoca venivano nell'industria usati allo stesso scopo il timolo, β-naftolo, mentolo, solfato di chinino, glicerina, ecc., ed anche acetanilide.

A. Fischer (6) nel 1907 trovò che gli acidi H_2SO_4, HCl, H_3PO_4 diluiti sono capaci, anche in piccola quantità, di rallentare in modo rilevante la

(1) Lavoro eseguito nell'Istituto di Chimica generale dell'Università di Pisa.
(2) Z. f. phys. Ch., *19* (1896), pag. 161 (R.).
(3) Chem. Zentralblatt., 1902, I, pag. 453.
(4) C. R., *155* (1912), pag. 9.
(5) Chem. Zentralblatt, 1906, II, 1096.
(6) Chem. Zentralblatt, 1907, I.

velocità di scomposizione dell'acqua ossigenata; nello stesso senso, ma in molto minor grado, agisce l'acido borico. L'acido ossalico non scompone affatto le soluzioni diluite di acqua ossigenata, anzi arresta quasi (aggiunto a tali soluzioni nella dose 1 °/₀₀-2 °/₀) la scomposizione dell'acqua ossigenata stessa.

Nel 1908 e 1909 si hanno due brevetti di Merck (1) sull'impiego degli acidi urico e barbiturico per mantenere a lungo l'acqua ossigenata. Pure nel 1908 A. Queisser (2) brevetta l'aggiunta di salda d'amido e altre sostanze vegetali, quali la gomma arabica, ecc.; Arndts (3) in altro brevetto consiglia l'aggiunta (alle soluzioni di acqua ossigenata) di corpi della classe dell'acido tannico, come gli acidi gallico e pirogallico.

Fleissig (4) nel 1910 esaminò la conservabilità di diverse acque ossigenate commerciali e di diverse soluzioni di acqua ossigenata cui erano state aggiunte le sostanze comunemente usate per conservarle. Nel 1911 si trova un brevetto (5) riguardante l'aggiunta di alcool a tale scopo.

Finalmente nel 1912 Schlaugk (6) consiglia, sempre per lo stesso scopo, l'impiego di p-acetilamidofenolo.

Attratti da tale questione, ci siamo proposti di vedere se, oltre agli acidi succitati, altri acidi organici erano capaci di rallentare la decomposizione dell'acqua ossigenata.

Allo scopo però di poter fare parecchie esperienze in tempo relativamente breve, abbiamo studiato la decomposizione dell'acqua ossigenata mediante un catalizzatore, e a questo sistema abbiamo poi aggiunti i diversi acidi organici che era nostra intenzione impiegare, per osservare un eventuale rallentamento nella velocità di decomposizione dell'acqua ossigenata stessa.

Per la preparazione della soluzione di acqua ossigenata si operò nel solito modo, cioè partendo dal perossido di bario.

Si cominciò anzitutto dal purificare questo composto sciogliendolo in acido cloridrico e trattando questa soluzione con acqua di barite per eliminare Fe, Al, ecc.; dopo filtrazione si aggiunse soluzione di idrato di bario in eccesso, e così si ottenne il perossido di bario puro che venne raccolto su filtro e lavato fino a scomparsa della reazione del cloro. Il perossido di bario venne poi trattato con acido solforico, e la soluzione di acqua ossigenata così ottenuta venne sottoposta, dopo filtrazione, alla distillazione nel vuoto. Non ci preoccupammo di ottenere una soluzione concentrata, bastando al nostro scopo una soluzione diluita.

(1) Chem. Zentralblatt, 1908, II, pag. 1653 e 1909, II, pag 2054.
(2) Chem. Zentralblatt, 1908, I, 1342.
(3) Chem. Zentralblatt, 1908, I, 1438.
(4) Chem. Zentralblatt, 1910, I, 55.
(5) Chem. Zentralblatt, 1911, II, 1077.
(6) Chem. Zentralblatt, 1912, I, 296.

Ottenuta così la soluzione di acqua ossigenata pura, abbiamo pensato alla scelta del catalizzatore che agevolasse, come si è detto, la scomposizione dell'acqua ossigenata allo scopo di vedere quale influenza esercitassero su tale catalisi i diversi acidi che ci proponevamo di studiare.

Fu scelto a tale scopo il solfato manganoso sia perchè, avendo intenzione di eseguire le titolazioni dell'acqua ossigenata con permanganato, tale composto non influiva sulla titolazione, sia perchè già Bredig e Müller (1) avevano accertato un'influenza catalitica positiva del solfato manganoso sulla scomposizione dell'acqua ossigenata. Però Bredig e Müller hanno studiato tale catalisi in soluzione alcalina, mentre nel nostro caso doveva agire in soluzione neutra; abbiamo quindi dovuto fare delle esperienze preliminari allo scopo di trovare le condizioni opportune.

Prima di esporre i risultati delle nostre esperienze, diciamo subito che gli acidi organici da noi adoperati, vennero purificati, non solo per averli più puri, ma anche perchè essendo essi in generale assai poco solubili il prepararli di fresco e in stato finamente suddiviso significava aumentarne la solubilità.

Le titolazioni dell'acqua ossigenata sono state fatte, come si è detto, con permanganato e in soluzione solforica; il permanganato usato era circa $\frac{n}{100}$. Per quanto poi concerne la soluzione di acqua ossigenata si fece in modo che preparando i singoli miscugli si venisse ad avere inizialmente nel miscuglio stesso la concentrazione di circa $\frac{1}{50}$ g. mol. H_2O_2 per litro.

Ancora riguardo agli acidi impiegati osserviamo che essi in genere non hanno un'azione sensibile sul permanganato; tuttavia anche dove ha luogo una riduzione del permanganato (come nel caso dell'acido ossalico) facciamo rilevare come ciò non porti differenza nei risultati delle esperienze trattandosi di un fattore che si può ritenere quasi assolutamente costante.

La temperatura media a cui furono fatte le esperienze è di 25°. In quanto segue vengono esposti i risultati delle esperienze da noi eseguite.

Anzitutto per studiare l'influenza del solfato manganoso in soluzione neutra sulla velocità di scomposizione dell'acqua ossigenata, si fecero diverse prove impiegando la soluzione di acqua ossigenata ottenuta nel modo indicato, e aggiungendovi un certo numero di cm.^{3} di soluzione di $MnSO_4$. Di questa ne fu usata inizialmente una contenente $\frac{1}{100.000}$ di g. mol. $MnSO_4$ per cm.^{3} e via via venne aumentata la quantità di solfato manganoso finchè si giunse a riscontrare un'azione catalitica nettamente sensibile sulla soluzione di acqua ossigenata.

(1) Zeitschr. f. phys. Ch., *31* (1899), pag. 258.

Si ebbero i seguenti risultati:

I. Prova:

5 cm.³ soluzione H_2O_2 + 1 cm.³ $\frac{MnSO_4}{100.000}$ + 15 cm.³ H_2O (vol. tot. 21 cm.³).

Tempi	cm.³ di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.³ del miscuglio
0	14.1
3 ore	13.7
17 »	12.7
30 »	11.9

Essendo qui troppo lento il processo di decomposizione dell'acqua ossigenata, si preparò un altro miscuglio:

II. Prova:

5 cm.³ soluzione H_2O_2 + 10 cm.³ $\frac{MnSO_4}{100.000}$ + 6 cm.³ H_2O (vol. tot. 21 cm.³).

Tempi	cm.³ di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.³ del miscuglio
0	14
5 ore	13.3
10 »	12.8

Da questa II prova scaturisce che anche in soluzione neutra il solfato manganoso esercita, a seconda della quantità, un'azione catalitica acceleratrice sulla scomposizione dell'acqua ossigenata; se ne deduce però altresì che affinchè la velocità di reazione sia sufficientemente grande, occorrono quantità relativamente forti di $MnSO_4$. Si preparò quindi una soluzione di solfato manganoso contenente $\frac{1}{1000}$ di gr. mol. per cm.³. Si ebbe così:

III. Prova:

5 cm.³ H_2O_2 + 4 cm.³ $\frac{MnSO_4}{1000}$ + 12 cm.³ H_2O (vol. totale 21 cm.³).

Tempi	cm.³ di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.³ del miscuglio
0	14.1
3 ore	13.1
18 »	10.6
25 »	9.7

Da tali numeri risulta che in questo caso si ha una scomposizione abbastanza rapida dell'acqua ossigenata; e perciò nelle esperienze che seguono abbiamo sempre preparato miscugli le cui soluzioni fossero vicine a questi rapporti di concentrazione. Nelle condizioni, ora esposte, prolungando l'osservazione per un tempo abbastanza lungo, abbiamo ottenuto i valori riportati nella tabella I. Esprimendo poi graficamente questi dati, cioè riportando semplicemente come ordinate i cm.³ di permanganato impiegati per la tito-

lazione, nei tempi successivi, dì 5 cm.³ di miscuglio, si ottiene la curva I (ved. fig.); è ovvio che in tal modo le ordinate della curva risultano proporzionali alla quantità di acqua ossigenata presente ai varî tempi.

Tabella I (curva I).

$$10 \text{ cm.}^3 H_2O_2 + 8 \text{ cm.}^3 \frac{Mn SO_4}{1000} + 24 \text{ cm.}^3 H_2O \text{ (totale 42).}$$

Tempi	cm.³ di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.³ del miscuglio
0	14.1
5 ore	12.9
23 »	10.3
32 » e 30′	9.4
50 »	7.6
56 » e 30′	6.8
72 » e 30′	4.8
79 »	4.0

Stabilito così l'andamento della scomposizione in presenza di solfato manganoso, si passò a fare le esperienze relative agli acidi organici, sostituendo in tutto o in parte i cm.³ di acqua distillata con altrettanti cm.³ di soluzioni degli acidi da studiare. Per il resto cercammo di mantenerci, come abbiamo detto, all'incirca negli stessi rapporti di concentrazione usati nelle esperienze suesposte.

1. *Acido urico.*

Ai cm.³ di acqua distillata delle esperienze precedenti si sostituirono altrettanti cm.³ di soluzione satura di acido urico. Così in una prima prova (che corrisponderebbe alla prova III con solfato manganoso puro e semplice ed acqua ossigenata), si ottennero i seguenti risultati:

$$5 \text{ cm.}^3 H_2O_2 + 4 \text{ cm.}^3 \frac{Mn SO_4}{1000} + 12 \text{ cm.}^3 \text{ soluz. satura ac. urico (tot. cm.}^3 21).$$

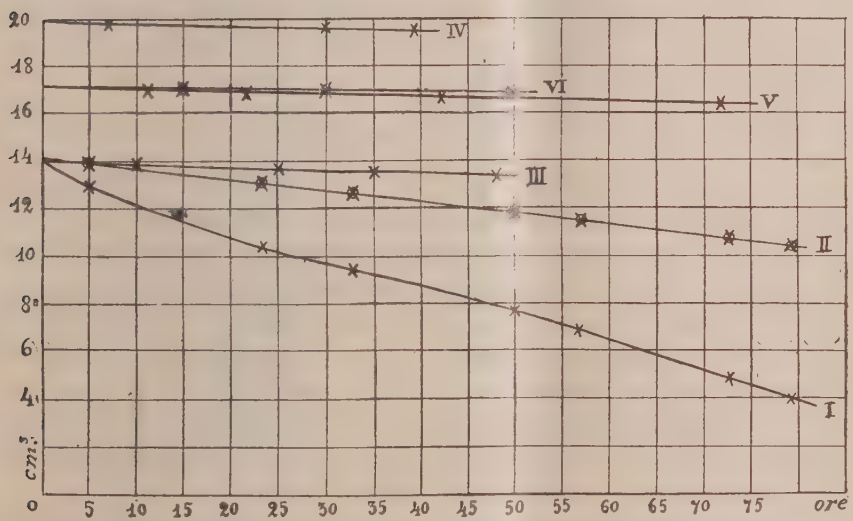
Tempi	cm.³ di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.³ del miscuglio
0	14.2
17 ore	13.0
25 »	12.5
40 » e 30′	11.8

Considerato il notevole rallentamento che si desume da questi numeri, venne istituita l'esperienza parallela a quella riportata nella tabella I. La tabella II ne riassume i risultati e la curva II ne riproduce l'espressione grafica.

Tabella II (curva II).

10 cm.³ H_2O_2 + 8 cm.³ $\frac{MnSO_4}{1000}$ + 24 cm.³ soluzione satura acido urico (totale 42).

Tempi	cm.³ di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.³ del miscuglio
0	14.2
5 ore	13.9
23 »	13.0
32 » e 30′	12.6
50 »	11.8
56 » e 30′	11.5
72 » e 30′	10.7
79 »	10.4



È già evidente in questi numeri, e soprattutto nella curva corrispondente ad essi, il forte rallentamento nella scomposizione dell'acqua ossigenata apportato dall'aggiunta di acido urico rispetto all'esperienza con acqua ossigenata e solfato manganoso solo.

2. *Acido benzoico.*

Analoghe esperienze vennero fatte con soluzione satura di acido benzoico; i risultati sono esposti nella seguente tabella, e graficamente rappresentati dalla curva III.

Tabella III (curva III).

10 cm.^{3} H_2O_2 ; 8 cm.^{3} $\frac{Mn\,SO_4}{1000}$; 24 cm.^{3} soluzione satura acido benzoico (totale 42).

Tempi	cm.^{3} di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.^{3} del miscuglio
0	14.0
10 ore	13.8
25 »	13.6
35 »	13.4
48 »	13.3

L'acido benzoico si dimostrerebbe quindi un ottimo catalizzatore negativo.

3. *Acido ossalico.*

I risultati ottenuti con questo acido confermano il fatto accertato da A. Fischer e che noi abbiamo citato al principio di questa Nota, vale a dire che è anch'esso un energico catalizzatore negativo; i risultati stessi sono riassunti nella tabella seguente:

Tabella IV (curva IV).

10 cm.^{3} H_2O_2 + 4 cm.^{3} $\frac{Mn\,SO_4}{1000}$ + 3 cm.^{3} $(COOH)_2\,\frac{n}{100}$ + 17 cm.^{3} H_2O

(volume totale 34 cm.^{3}).

Tempi	cm.^{3} di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.^{3} del miscuglio
0	20
7 ore	19.8
30 »	19.7
39 »	19.6
48 »	19.5

4. *Acido ippurico.*

I risultati ottenuti con questo acido sono riportati nella seguente tabella:

Tabella V (curva V).

10 cm.^{3} H_2O_2 + 4 cm.^{3} $\frac{Mn\,SO_4}{1000}$ + 20 cm.^{3} soluzione satura acido ippurico

(volume totale 34 cm.^{3}).

Tempi	cm.^{3} di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.^{3} del miscuglio
0	17.1
11 ore	16.9
22 »	16.8
42 »	16.7
72 »	16.3

Siccome nelle esperienze riportate nelle tabelle IV e V abbiamo usato concentrazioni un po' diverse in H_2O_2 ed $MnSO_4$, riportiamo qui per comodità di confronto un'esperienza eseguita in identiche condizioni, ma con acido benzoico.

Tabella VI (curva VI).

10 cm.^{3} $H_2O_2 + 4$ cm.^{3} $\frac{MnSO_4}{1000} + 20$ cm.^{3} soluz. satura acido benzoico
(volume totale 34 cm.^{3}).

Tempi	cm.^{3} di $KMnO_4$ corrispond. a 5 cm.^{3} del miscuglio
0	17.1
15 ore	17.0
30 »	16.9
49 »	16.8

I quali dati, espressi graficamente, dimostrano come in tali condizioni l'acido benzoico sia un miglior catalizzatore negativo dell'acido ippurico.

Concludendo, possiamo dedurre dalle esperienze fatte:

a) Che il solfato manganoso anche in soluzione neutra esercita una influenza notevole sulla scomposizione dell'acqua ossigenata.

b) Il processo di decomposizione viene notevolmente rallentato dall'acido urico, e in grado anche più elevato degli acidi ossalico, ippurico e benzoico. E poichè dell'acido urico è nota l'influenza conservatrice sulle soluzioni di acqua ossigenata, non crediamo arrischiato dedurre che nello stesso senso, e in grado più elevato, dovrebbero agire gli altri acidi da noi studiati. Abbiamo tuttavia intenzione di proseguire le presenti ricerche.

Chimica. — *Sulla reazione del nitroprussiato con l'acetone.* Nota di Livio Cambi, presentata dal Socio A. Angeli.

Questa Nota sarà pubblicata nel prossimo fascicolo.

Agronomia. — *Sull'emendamento di un terreno agrario presso Roma.* Nota di G. DE ANGELIS D'OSSAT, presentata dal Socio R. PIROTTA.

Sull'altipiano dell'Agro Romano, in molti casi, anche quando si può praticare l'irrigazione, non si ottengono i risultati sperati con la coltivazione dei prati artificiali. Ciò devesi precipuamente attribuire alla deficienza di *humus* ed alle attitudini negative del terreno alla conservazione dell'umidità. Queste terre cedono troppo facilmente le acque assorbite e quindi non si elaborano in esse gl'ingredienti indispensabili, nella proporzione desiderata, alla produzione intensiva. Le mie precedenti ricerche in proposito legittimano le osservazioni che espongo.

D'altra parte posso concludere sopra esperienze, — condotte sotto la mia direzione e colla maggiore cautela possibile, — che terreni, nel complesso meno feraci, possono dare maggiore produzione quando le condizioni climatiche li favoriscono (in ispecie l'umidità), rispetto ad altri che si debbono riconoscere provvisti di maggiori requisiti di feracità, ma cui riuscirono contrarie le stesse condizioni meteorologiche.

Rendere quindi il terreno corrispondente, — con le sue proprietà meccaniche, fisiche, litologiche e chimiche, — all'ambiente climatico medio naturale od artificiale rispetto alle coltivazioni che si vogliono praticare, dovrebbe costituire lo scopo ultimo dell'agricoltura che si propone il massimo reddito assoluto (1).

Questo ordine di idee cercai di applicare al caso di un terreno molto vasto sull'altipiano romano e che si estende dalle porte orientali della capitale sino alle pendici del vulcano Laziale. Alludo al livello più elevato delle pozzolane, le pozzolanelle, le quali affiorano largamente nel settore indicato. Rimando per brevità a quanto già esposi intorno a questo elemento stratigrafico per ciò che riguarda la diffusione, la natura litologica, la formazione dei terreni autoctoni, la capacità idrica, il disseccamento, ecc. ecc.

Presentemente renderò conto del modo che reputo debba seguirsi nello studio sull'emendamento di un terreno di tal sorta per renderlo atto alle coltivazioni intensive e specialmente a prato artificiale.

Il lato più importante della questione è sicuramente quello economico: ma questo penso debba essere subordinato all'esito di esperienze di labora-

(1) Da questo principio dovrebbe prendere le mosse la vera *meteorologia agraria*, cui spetterebbe certamente una maggiore considerazione presso gli studiosi di scienze agrarie.

torio, dovendo queste rintracciare le sostanze che acconciamente rispondono allo scopo e fissarne le relative proporzioni. Dopo ciò sarà necessario ricercare le sostanze utili nei giacimenti più vicini per limitare le spese. Finalmente con una esperienza di campo non solo si controlleranno i risultati ottenuti in laboratorio, ma sarà permesso riconoscere i dati economici necessarî per l'impostamento del problema che riguarda la convenienza o meno del trattamento proposto.

Solo dopo aver esaurito i due ordini d'indagine indicati si potrà allargare l'esperimento con le maggiori probabilità di riuscita, sia dal lato della produzione come da quello del vantaggio.

Senza dilungarmi ulteriormente a chiarire i concetti preposti passo allo studio di laboratorio del caso accennato nella speranza che siano proseguite da qualche agricoltore intelligente le esperienze di campo.

A causa del largo affioramento delle *pozzolanelle* e per la mancanza di profonde incisioni — avendo rivolto la mia attenzione nel bel mezzo delle pozzolanelle costituendo questo il caso più difficile — intorno ad un largo tratto non si trovano rocce che possano servire ad emendamento. La unica che dovevasi prendere in esame, a causa della frequente sottoposizione, è il *tufo terroso*, il quale spesso presentasi molto argilloso e non sprovvisto di elementi utili all'agricoltura. Fu giocoforza pensare pure a rocce più lontane e più opportune alla bisogna. Poiché le *marne* del Monte Vaticano si trovano in condizioni di non difficile estrazione, lungo la linea ferroviaria e da me già riconosciute ricche di carbonato di calcio e provviste di anidride fosforica non esitai di metterle a partito nelle esperienze.

Raccolsi così personalmente le seguenti rocce:

Pozzolanella, via Latina, presso la stazione del Tavolato.
Tufo terroso, via Appia Nuova, presso i Cessati Spiriti.
Marna, Monte Vaticano, vicolo del Gelsomino.

Con queste preparai cinque campioni medî, procurando di ottenere le mescolanze più perfette possibili e cioè:

I. *Pozzolanelle*;
II. *Pozzolanelle* $^3/_4$, a volume $+$, *Tufo terroso* $^1/_4$;
III. *Tufo terroso*;
IV. *Pozzolanelle* $^3/_4 +$ *Marna* $^1/_4$;
V. *Marna*.

La marna ed il tufo terroso furono anteriormente vagliati ad un mm. In seguito indicherò i campioni con i numeri romani corrispondenti.

Con le cautele del caso posi i materiali dei cinque campioni nei cilindri del Wahnschaffe, onde sottoporli ad esperienze. L'altezza di cm. 14 reputai sufficiente, come minimo, per un prato artificiale.

Misurai per ciascuno — nelle stesse condizioni — il tempo decorso dall'immersione nell'acqua sino all'arrivo di questa alla superficie superiore, ottenendo così la *velocità relativa di salita* dell'acqua nelle rocce in mm. e per minuto primo:

Tabella I.

I.	mm.	3,1	
II.	»	2,9	Temp. C. 12°,5
III.	»	5,1	$t = 1'$
IV.	»	1,1	
V.	»	0,3	

I valori ottenuti stanno rispettivamente come i numeri:

10,3 : 9.6 : 17 : 3.6 : 1.

I campioni, preventivamente pesati, furono lasciati in acqua, in ambiente saturo di umidità. Furono poi pesati ogni 24 ore sino a peso costante, eliminata la sgocciolatura. Si ottenne così per la *ritenuta* d'acqua o *capacità* idrica i risultati consegnati nella seguente tabella (1):

Tabella II.

Campioni	Pesi in gr. nei giorni di Novembre 1912.								Differenza in +	Aumento acqua per cento	
	21	22	23	24	25	26	27	28		Peso	Volume
I	165.3	232.8	234.6	235.2	235.8	236.7	236.7	—	71.4	43.13	47.60
II . . .	176.0	245.6	246.5	248.7	248.8	249.3	250.1	250.1	74.1	42.10	49.40
III . . .	166.1	255.3	256.0	256.7	256.9	256.9	—	—	90.8	54.66	60.53
IV . . .	182.1	256.9	257.6	259.1	260.1	260.1	—	—	78.0	42.83	52.00
V	166.5	249.1	251.0	251.0	—	—	—	—	84.5	50.75	56.33

(1) Qui mi cade in acconcio correggere omissioni, trasposizioni, errori di stampa e di calcolo — che del resto appaiono manifesti dai dati — che si verificarono nella

Durante l'esperienza la temperatura oscillò da un massimo di 16°.2 C. ed un minimo di 8°.

Anche il *disseccamento* delle rocce fu determinato col metodo in uso nel laboratorio che dirigo. Si riempiono con roccia, carica d'acqua sino a completa tenuta, cubetti di rete metallica (lato cm. 5: maglie mm. 1). Si espongono all'aria — nelle stesse condizioni e collocati ad ugual distanza intorno ad una circonferenza — e si pesano ogni giorno sino a peso costante. I dati ricavati sono esposti nel quadro seguente:

TABELLA III.

CAMPIONI	PESI IN GR. NEI GIORNI DI DICEMBRE 1912.													DIFFERENZA III —	PERDITA per cento a	
	2	3	4	5	6	7	8	9	10.	11	12	13	14		Peso	Volume
I.	144.1	136.3	123.8	109 8	100 2	97.2	96 2	96 2						47 9	33.24	38.32
II.	149 9	141.9	128 5	115.5	106.8	103	102.2	101.4	101.4					48.5	32 35	38 80
III.	179.9	171.8	158 4	144 5	131.5	122 3	120.8	118 7	116.1	115.4	115.1	115.1		64 8	36.03	51.84
IV.	185 4	176 4	164.3	150.6	140	133.2	132 5	131.5	130 9	130 6	130 3	130 3		55.1	29.71	44 08
V.	187 6	178 3	165 7	153 7	143.8	136 4	130.8	126.1	124.7	123.8	123 7	123.3	123 3	64 3	34.27	51 44

Temperatura massima 16°,2 e minima 8° C. Cubi di 5 cm. di lato: maglia mm. 1.

---

mia II Nota « *Le rocce e le acque dell'Agro Romano rispetto alla calce.* Rend. R. Accad. Lincei, 5 marzo 1911, I sem., fasc. 5° ».

In fondo a pag. 351 si devono sostituire i seguenti numeri e rispettivamente alterare la fig. 7 della pagina seguente.

« A peso: 35,95 — 34,12 — 32,73 — 45,36. — A volume: 42,93 — 39,40 — 37,86 — 45.33.

A pag. 353, nella tabella IV. Dove è scritto *peso* devesi sostituire *differenza* e poi aggiungere:

« A peso: 25,95 — 24,26 — 24,86 — 28,86. — A volume: 31,60 — 27 — 31,20 — 33,80. In fondo nella stessa pag.: m³. 2146,5 — 1970 — 1893 — 2266.

Finalmente a pag. 354 si devono sostituire i numeri e cambiare la relativa dicitura: m. 2,101 — 2,289 — 2,382 — 1,989.

Dalle tabelle II e III si ricava la seguente:

TABELLA IV.

CAMPIONI	NUMERO DEI GIORNI IMPIEGATI PER GIUNGERE A PESO COSTANTE NELLA RICERCA:	
	Capacità idrica	Disseccamento
I	5	6
II	6	7
III	4	10
IV	4	10
V	2	11

Per conoscere le differenze che si potevano riscontrare saggiando quantità diverse nei miscugli e ciò specialmente in riguardo al fattore economico dell'esperimento, si eseguirono altre prove.

Si presero le mescolanze di rocce:

VI. *Pozzolanelle* $^3/_4$ a volume + *Marna* $^1/_8$ + *Tufo terroso* $^1/_8$.
VII. *Pozzolanelle* $^3/_4$ » + *Marna* $^1/_8$ + *Tufo terroso* $^1/_8$.

In tutti e due i campioni, tanto la marna che il tufo terroso, furono vagliati ad un millimetro: però nel campione VI si mescolò il tutto; mentre nel VII si misero le due rocce ultime, mescolate, nella sola sommità, memori di una classica e nota esperienza.

Per la *velocità relativa di salita* si ricavarono i valori, per minuto primo,

VI . . . . . mm. 3,2 (: 10,6),
VII . . . . . » 3,2 (: 10,6),

che risultarono quasi uguali a quelli del I campione. La identicità del resultato mi sconsigliarono a proseguire ulteriori ricerche sugli stessi campioni.

Le esperienze tutte dimostrano chiaramente che la *marna* apporta un più efficace emendamento alle *pozzolanelle* rispetto a quello che v'induce il *tufo terroso*.

1. La *velocità relativa di salita* nelle *pozzolanelle* — risultata pari a 10,3 — cambiò così profondamente coll'aggiunta della *marna* da divenire 3,6; mentre col *tufo terroso* si abbassò appena sensibilmente a 9,6: pur

essendo per la *marna* e per il *tufo terroso* uguale rispettivamente ad 1 e 17.

Una quantità minore di queste due ultime rocce, sia mescolata (campione VI) sia posta solo superiormente (campione VII), non ha dato differenze sensibili.

Quindi per questo riguardo, devesi preferire la *marna* e questa nella proporzione indicata.

2. Considerando la *capacità idrica* nell'aumento a peso si osserva che la *pozzolanella* con il *tufo terroso* (II) diminuì in valore rispetto alla sola *pozzolanella* (I), quantunque la capacità del solo *tufo terroso* (III) fosse maggiore. La *marna* invece (V) quantunque presenti una minore capacità rispetto al III, pure indusse al IV un abbassamento minore.

La stessa constatazione si rileva, con maggiore evidenza, nell'aumento a volume. Infatti si può così esprimere il risultato facendo astrazione delle proporzioni quantitative delle rocce:

47,60 con 60,53 ha dato *49,40*; mentre
47,60 con 56,33 ha dato *53*.

Quindi il diverso comportamento della *marna* e del *tufo terroso* emerge lampante.

La tabella IV ci fa conoscere nel fenomeno il fattore tempo e pure sotto questo riguardo se ne conclude la superiorità della *marna*. La *pozzolanella*, il *tufo terroso* e la *marna* ebbero bisogno rispettivamente di (I) 5, (II) 4, (V) 2 giorni per giungere a peso costante. Ora il I col III cioè il II impiegò 6 giorni; mentre ne furono sufficienti 4 per il IV, cioè il I col V.

3. Il *disseccamento* considerato tanto nella perdita a peso che a volume conferma pienamente le conclusioni inferite per la capacità idrica. L'andamento poi del fenomeno, come appare dalla tabella IV, si svolge mostrando la superiorità della marna rispetto al tufo terroso. La *pozzolanella* (I) che dissecca in 6 giorni, con l'aggiunta del tufo terroso (che ne ha bisogno di 10 [III]) si prosciuga in 7 (II): mentre che la stessa roccia I, con l'addizione della marna V (giorni 11) si dissecca in ben 10 giorni.

L'andamento del IV campione, rende palese la maggiore sensibilità, favorevole, del campione I rispetto alla marna (V); infatti mentre il II si sviluppa parallelamente alle curve dei componenti, il IV invece dal 7 all'8 dicembre tagliò la curva del V.

Oltre le ragioni addotte ben altre si possono citare che dimostrano le utilità della marnatura delle pozzolanelle: spigolerò le principali.

Le proprietà meccaniche e fisiche del terreno diventano con la marna più favorevoli alla coltivazione del prato artificiale emendandole a vantaggio rispetto all'umidità.

La minore permeabilità del suolo all'aria farà conservare più lungamente le sostanze organiche.

La maggiore umidità fomenterà l'attività batterica, la quale troverà pure un ambiente più propizio per la presenza del carbonato di calcio.

La persistenza dell'umidità, con gli altri agenti sempre presenti, decomporrà i minerali e le rocce risultando disponibili per le piante quantitativi maggiori di basi utili ed aumenterà la parte argillosa del terreno che concorrerà ad aumentare il vantaggio dell'emendamento.

La marna, oltre all'argilla, apporterà al terreno, che difetta molto di calce, una grossa proporzione di carbonato di calcio ed una discreta di anidride fosforica. La marna Vaticana da me analizzata nel 1901 diede di carbonato di calcio 33.65 %: ora avendo ripetuto, più volte col metodo Rose, l'anilisi sopra la marna adoperata nell'esperimento vi ho trovato una media di 28.79 % di $CaCO^3$. L'anidride fosforica determinata come fosfato di calcio è riuscita pari a 0.4 %: quantità corrispondente alle più ricche marne, come si rileva da parecchie analisi riportate dal Rosenbusch.

La quantità di marna che si è addimostrata necessaria nelle esperienze risulta abbastanza elevata e tale da giustificare il dubbio sulla convenienza economica della marnatura nel caso in istudio. Presentemente però non si possiedono dati positivi per risolvere la questione, dacchè da una parte non si conosce la sopraproduzione che si può ottenere e dall'altra non è dato stabilire la spesa necessaria all'estrazione della roccia, al trasporto ed allo spargimento.

Compilando il bilancio si dovrà contemporaneamente ponderare i vantaggi principali che ne derivano al terreno e tener presente la possibilità di spargere il quantitativo stabilito di marna in frazioni annue; avvertendo però di iniziare la coltivazione a prato artificiale con piante a radici corte.

Il compito del pedologo è terminato: ora spetta agli esperimenti di campo — che spero non abbiano a tardare — di confermare i risultati di laboratorio e valutare i dati economici che valgono ad assodare la convenienza o meno dell'emendamento proposto.

Fisiologia. — *Contributo allo studio della genesi della fatica* (1). Nota di Gaetano Viale, presentata dal Socio P. Foà.

Le conclusioni alle quali arrivammo nella Nota precedente sono le seguenti:

La quantità di sudore che si secerne dalla fronte nell'unità di tempo non è costante nelle varie fasi della marcia, ma segue una curva che ha tendenza parabolica.

La quantità di sudore oltre, che dal lavoro, dipende dalla temperatura esterna: cresce, col crescere della temperatura.

La quantità di sudore è forse anche influenzata dall'altitudine, nel senso che, ad una altezza superiore ai 3000 m. si suda meno.

La concentrazione del cloruro sodico nel sudore varia in una direzione costante: segue una curva ad ordinate sempre crescenti.

La concentrazione del cloruro sodico — elevata nelle ultime fasi della marcia — si abbassa rapidamente se si beve dell'acqua, per risalire subito.

L'interpretazione di questi risultamenti si può dedurre dallo studio del comportamento del sangue nella fatica.

Rogozinski (2) ha dimostrato come le proprietà fisiche e chimiche del sangue non cambino per il lavoro, e come i muscoli perdano acqua, lavorando.

Buglia (3) ha trovato che mentre la concentrazione molecolare del sangue subisce un lieve aumento, non muta invece la conduttività elettrica, e che nei muscoli stanchi va continuamente diminuendo sia la concentrazione osmotica, sia la conduttività.

Gerhartz (4) trovò una diminuzione dell'acqua del sangue in seguito ad un prolungato lavoro: un aumento del peso specifico, delle emazie, della emoglobina, della sostanza secca e dell'azoto. I muscoli contengono meno acqua, meno sostanze minerali.

La perdita dell'acqua dell'organismo avviene specialmente a carico dei liquidi circolanti e della musculatura periferica.

(1) Esperimenti fatti nei Laboratorî scientifici «Angelo Mosso», sul Monte Rosa.

(2) Rogozinski, *Ueber den Einfluss der Muskelarbeit auf Gewicht: Zusammensetzung und Wassergehalt der Organe des Tierkörpers.* Biochem. Zeitschr. 1, 207, an. 1906.

(3) Buglia, *Ueber der physikalisch-chemischen Aenderungen der Muskeln während der Ermüdung.* Biochem. Zeitschr., 6, 158, an. 1907.

(4) Gerhartz, *Untersuchungen über den Einfluss der Muskelarbeit auf die Organe des tierischen Organismus, insbesondere ihren Wassergehalt.* Pflüger's Archiv, *133*, 397, anno 1910.

Questi dati ci rendono ragione della grande eliminazione di cloruro sodico nella fatica e del perchè si vada concentrando nel sudore nelle ultime fasi della marcia, quando il lavoro è protratto.

Per la regolarizzazione del calore che viene sviluppato durante il lavoro muscolare nella combustione degli idrati di carbonio, una grande quantità di acqua viene perduta dall'organismo. Oltre a ciò, è necessario, per la normale funzione dei muscoli e del sistema nervoso, che le sostanze tossiche, nate dal lavoro, vengano eliminate: come veicolo nella loro eliminazione serve l'acqua. La « perspiratio insensibilis », che si fa oltre l'attività delle ghiandole sudoripare, è un fattore che non giova dimenticare specialmente in alta montagna, dove è molto favorita dalle condizioni barometriche.

Ne segue che durante il lavoro, in alta montagna specialmente, una grande quantità di acqua viene perduta dall'organismo, quantità che, come vedemmo, può superare i cinque litri. L'acqua che si perde deriva dal sangue; se non intervenisse qualche meccanismo regolatore, la pressione osmotica del sangue si eleverebbe in modo grandissimo e danneggerebbe la vitalità degli elementi dei tessuti.

Perchè la concentrazione molecolare del sangue resti costante, dapprima a compensare la uscita di acqua, viene richiamata acqua dai tessuti, e sono appunto i muscoli quelli che più ne versano; ma quando non ne possono più cedere, è necessario che cloruro sodico (o, in genere, sale) si elimini: e se ne eliminerà tanto più, quanto più forte sarà la perdita di acqua.

Il rene, che nelle condizioni normali è il grande regolatore della concentrazione del sangue, funziona poco: intervengono allora vicarianti le ghiandole sudoripare.

Però si spiega come aumenti la concentrazione del cloruro sodico nel sudore a mano a mano che si procede nella fatica: perchè vanno esaurendosi a poco a poco le riserve d'acqua dell'organismo. È però che Tarugi e Tomasinelli [1], con una sudorazione profusissima, ottennero un aumento della conduttività elettrica, probabilmente determinato da un aumento del contenuto in cloruro sodico. Quando poi le riserve d'acqua saranno terminate e ancora acqua verrà perduta dal sangue per la termoregolazione così dalla cute come dai polmoni, ancora maggiore sarà nel sudore il contenuto in Na Cl, che viene a trovarsi in vero eccesso nel sangue.

Dall'andamento del fenomeno veniamo a dedurne che certamente la massa totale del sangue, in seguito ad una prolungata fatica, è diminuita: come tendono a dimostrar le ricerche di Gerhartz.

Ma arriverà un momento in cui, per la necessità della circolazione e della nutrizione, non si potrà più perdere acqua; sudore più non si eliminerà:

[1] Tarugi e Tomasinelli, *Costanti fisico-chimiche del sudore*, in Archivio di fisiologia 5, 581, an. 1908.

allora le tossine, poichè, come ha dimostrato Arloing (1), molto tossico è il sudore emesso nel lavoro, si accumuleranno nel sangue, e potranno esercitare azione dannosa sul sistema nervoso, sul cuore, sui muscoli, sui reni.

Anche la termoregolazione sarà turbata: e infatti, mentre avverrà bene nelle prime fasi della marcia, meno bene avverrà in seguito: abbiamo infatti dimostrato come la curva della quantità del sudore sia appunto parabolica, e come, all'ultimo, poco sudore si possa eliminare, in relazione alla scarsità relativa di acqua che può perdere il sangue.

Così che, per noi, la genesi della fatica sta nel prosciugamento delle riserve di acqua nell'organismo, per cui le tossine si accumulano nel sangue e la termoregolazione viene turbata.

È per questo che la fatica insorgerà tanto più presto, quanto più abbondante sarà la sudorazione: infatti è noto che, quando fa freddo, si resiste di più alla fatica; e noi vedemmo come a bassa temperatura-ambiente l'eliminazione del sudore fosse relativamente minore. E questo adattamento alla temperatura esterna pare essere anche nei polmoni, come risulta da osservazioni di Galeotti (2).

È forse anche per la maggior eliminazione di acqua che la fatica insorge prima in alta montagna. Sul ghiacciaio, oltre i m. 3000, la quantità di sudore è poca: ma a documentare che c'è stata una grande perdita di acqua per i polmoni, sta l'elevata concentrazione del cloruro sodico nel sudore.

Una prova indiretta dell'impoverimento di sale dell'organismo dopo una abbondante sudorazione, si induce dal fatto che in queste condizioni l'acqua pura introdotta nell'organismo vi è trattenuta per poco tempo perchè turba le condizioni fisico-chimiche del sangue, e non può osmoticamente essere equilibrata, essendo i tessuti poveri di sali.

***

Zuntz e Schumburg (3), in seguito a prolungata fatica trovano aumento dei globuli rossi nel sangue; Gerhartz anche trova un aumento dei globuli rossi e dell'emoglobina: logicamente, avvalorati da altre ricerche sul peso specifico, la sostanza secca, l'azoto, si conclude per un addensamento del sangue. Ma Cohnheim e Kreglinger prima (4), Cohnheim, Kreglinger, Tobler e Weber dopo (5), esperimentando sul monte Rosa, oltre i 3000 metri, e

(1) Arloing, *Étude sur la toxicité de la sueur*. Journal de physiol. et de pathol. génér., *1*, 249, an. 1899.

(2) Galeotti, *Ueber die Ausscheidung des Wassers bei der Atmung*. Biochem. Zeitschr. *46*, 173, 1912.

(3) Zuntz u. Schumburg, *Studien zu einer Physiologie des Marsches*. Berlin, 1901.

(4) Cohnheim u. Kreglinger, *Atti dei Laboratorii scientifici « Ang. Mosso » sul monte Rosa*, vol. III, 1912.

(5) Cohnheim, Kreglinger, Tobler u. Weber., ibid., vol. IV.

misurando il contenuto del sangue in globuli rossi ed emoglobina, trovano una diminuzione nella fatica, cosa che invece non osservano in pianura.

Seguendo la tecnica di Cohnheim, cioè numerando i globuli rossi nella cella di Bürker, e dosando l'emoglobina con l'apparecchio di Autenrieth e Königsberg, in due ricerche ho trovato confermato il fatto:

		globuli rossi	emoglobina	
Esp. I	Ore 8	5,530,000	100	Marcia di $2^h 30'$
	» 11	5,430,000	93	
Esp. II	Ore 7,30	5,700,000	101	Marcia faticosa di $3^h 30'$
	» 11,30	5,230,000	97	

Ma diverse sono le conclusioni che traggo, da quelle che trae Cohnheim. Egli crede ad una diluizione del sangue, dovuta all'acqua che si produce nel lavoro muscolare.

Ma se i globuli rossi diminuiscono, e anche l'emoglobina, non potrebbe invece ciò dipendere da un accumulo di essi negli organi interni? nel fegato? nella milza? (1) nei polmoni? Si sa, dopo i lavori di Mosso (2), e di Spehl et Desguin (3), che nei polmoni, al disopra dei 3000 metri, è aumentata la quantità di sangue. Secondo Kronecker, poi, è diminuita la capacità vitale in seguito ad una ascensione, il che potrebbe spiegarsi come conseguenza d'una iperemia polmonare. L'intensa dispnea, poi, che si ha nell'aria rarefatta, è certamente dovuta ad una congestione polmonare, perchè la depressione barometrica è specialmente sentita, per le particolari condizioni anatomiche, più sui capillari polmonari che non in altri distretti vasali.

Ora, un accumulo di globuli rossi negli organi interni, può portare una diluizione dell'emoglobina nel sangue che circola alla periferia, ma non è già quella l'indice della diluizione del sangue. E poi, se giusta fosse la genesi invocata da Cohnheim, non si comprenderebbe perchè solo in alta montagna si dovrebbe verificare questo fenomeno.

(1) Mosso, *L'uomo sulle Alpi*, pag. 468.

(2) La patogenesi del dolore epatico o splenico che spesso interviene in fatiche, non potrebbe attribuirsi ad una congestione viscerale?

(3) Spehl et Desguin, *Influenza della depressione barometrica sulla quantità di sangue contenuta nei polmoni*. Atti dei Laboratorii scientifici « A. Mosso », sul monte Rosa, vol. III, 91, an. 1912.

Biologia. — *Sulla modificabilità delle abnormi costanti energetiche in biologia (pressione osmotica e reazione attuale del sangue).* Nota del prof. M. Segale, presentata dal Socio B. Grassi.

La fisiologia ha stabilito, con una ampia serie di indagini, che nei mammiferi superiori alcuni tra i fattori fondamentali del ricambio energetico (pressione osmotica e reazione attuale del sangue, temperatura del corpo) tendono a mantenere un livello costante in condizioni normali e l'organismo con una serie di compensi, in parte noti, in parte presunti, provvede a ripristinare rapidamente questo determinato livello quando si tenti di alterarlo con interventi esogeni.

Senza entrare in dettagli mi basti ricordare come sia difficile modificare la temperatura degli omeotermi sani; come le iniezioni endovenose di soluzioni ipertoniche ed ipotoniche producanò una modificazione della pressione osmotica di durata brevissima, comè infine tentando di modificare il contenuto in H ioni del sangue con iniezioni, ad es., di acidi diluiti o di alcali, il grado di dissociazione degli Hioni stessi e quindi la reazione attuale del sangue rimane invariata e costante fino quasi alla morte del soggetto.

Non si tratta, come è noto, di cifre assolutamente fisse ma di oscillazioni in limiti molto ristretti di tali valori, i quali devono considerarsi come la somma algebrica dei valori delle singole sezioni funzionanti dell'organismo (1).

In alcuni casi speciali tuttavia questi fattori fondamentali della vita oltrepassano nettamente i limiti della oscillazione fisiologica. Queste alterazioni sono connesse di solito a stati morbosi del soggetto; esse si osservano infatti in determinati processi patologici, durante i quali, sia simultaneamente, sia separatamente si osservano modificazioni, anche notevoli, della temperatura (febbre), della pressione osmotica (iperiosmia da insufficienza renale e da intossicazione tossipeptica), della reazione (stati di acidosi varie) (2).

(1) Lo studio di questa meccanica di regolazione rappresenta una parte ben sviluppata della fisiologia; e G. Wendt (Oppenheimer's Handb IV) svolge in speciali capitoli questo argomento sotto il titolo di ricambio omoiosmotico e ricambio della regolazione della neutralità. (Cfr. anche Bottazzi in Korany's Handb., I). È interessante notare come risultino, al contrario, facilmente influenzabili altri fattori pure importantissimi; la viscosità, ad es., può facilmente esser fatta variare con ripetuti salassi se ampii. Questo lascia supporre che il contenuto in colloidi abbia una importanza sia pure fondamentale ma meno urgente del contenuto in sali: anche l'indice refrattometrico si può facilmente veder diminuire in varie condizioni, nè è rapidissimo il suo ripristino nei limiti normali.

(2) Le modificazioni della reazione devono essere intese in grado molto limitato; la

Per quanto riguarda la febbre fu di già enunciato da Liebermeister con una frase classica (Volkmann's Klin. Vortr., 19): « consistere la febbre nelle proprietà assunte dall'organismo di regolare il calore del corpo ad un grado più elevato » ed è nozion comune sia che i varii mezzi tentati per diminuire la temperatura febbrile non hanno se non una efficacia transitoria, sia ancora che l'organismo febbrile regola la propria temperatura di fronte ad agenti esterni non molto diversamente dal sano (1).

Non sappiamo tuttavia oggi se questo singolare reperto della relativa costanza della temperatura febbrile rappresenti un caso unico o se anche altri fattori del ricambio energetico cui sopra accenno (pressione osmotica e reazione attuale) abbiano tendenza a rimanere costanti al livello abnorme raggiunto quando siano modificati da uno stato patologico dell'organismo: se rappresentino cioè queste alterazioni una condizione subordinata e accidentale della malattia o se rappresentino invece proprietà speciali dell'organismo legate a nuove condizioni di equilibrio create dal processo morboso.

La letteratura è a questo proposito muta, sebbene il fatto sembri avere importanza notevole quando si consideri quale profondo squilibrio del metabolismo cellulare debbano apportare le alterazioni dei liquidi che circondano le cellule stesse.

Può dunque interessare in pratica lo stabilire, e il grado di modificabilità di questi fattori fondamentali della vita ed eventualmente come gli elementi cellulari reagiscano in tali condizioni di ambiente diverse dalle fisiologiche (2).

Poichè sarebbe assurdo tentare di modificare la pressione osmotica e la reazione in sani quando è ben nota la rapidità del ripristino, il materiale di sperimento deve esser scelto in soggetti, dove tali alterazioni si sono manifestate in conseguenza di processi morbosi in corso.

Le nostre tecniche sperimentali sono tuttavia molto limitate per creare condizioni morbose opportune, in quanto, a parte la scarsità delle nostre conoscenze sui casi in cui le richieste condizioni si avverano, è difficile creare stati morbosi di tale natura e di decorso piuttosto lungo, mentre d'altra parte ovvie ragioni limitano l'uso dell'interessante materiale clinico, forse più adatto.

---

vera acidosi è fatto premortale come anche le ricerche di Grandis dimostrano; tuttavia, pur restando nei limiti della neutralità, si possono avere concentrazioni varie in Hioni, alcune delle quali rappresentano fenomeni nettamente patologici

(1) Cfr. Filehne, Lehrb. Arzneimittellehre, pag. 84, IV aufl.; Stern, Z. f. Klin. Med. XX, 63; P. Richter, Virch. Arch., 118; Krehl, Path. Phys, 1907; V. Ascoli, Relazione al Congr. di med. int. di Roma 1912.

(2) Ricordo a questo proposito i reperti morfologici di atrofia degli elementi cellulari dell'occhio nella intossicazione da alcool metilico; meriterebbe di esser verificato in quali rapporti stiano queste apparenze colla constatata imponente iperiosmia dei liquidi endooculari in tali avvelenamenti che Grignolo ha, in correlazione con mie ricerche, constatato. (Cfr. Monats. f. Augenheilkunde, 1913 e Berl. Klin. Woch. 1913 N. 6.

Riferisco anzitutto due prove fatte sull'uomo e che hanno anzi dato motivo a questo studio (1).

Si tratta di due colerose gravi nelle quali la pressione osmotica era assai elevata. La ragione dell'intervento era data da un presupposto tanto logico quanto alla prova errato o insufficiente: si supponeva che constatata una pressione osmotica abnormemente alta, fosse opportuno e fattibile ridurla in limiti normali, onde facilitare il funzionamento degli elementi cellulari più sensibili a questi squilibrii.

In un caso (Serva N. 15), prima della fleboclisi di cui sotto, il sangue venoso presentava questi valori:

$$\Delta - 0{,}70 \quad nd\ 1{,}35274.$$

Si pratica una fleboclisi di 900 cc. di una soluzione ipotonica (il liquido equivaleva ad una comune soluzione di Ringer Locke diluita al decimo; aveva un $\Delta = -0{,}13$).

Un campione di sangue venoso sùbito dopo la fleboclisi dava $\Delta = -0{,}70$. La autopsia del pomeriggio dimostra nel siero globale del cuore i valori seguenti:

$$\Delta = -0{,}71 \qquad nd\ 1{,}35061.$$

Un altro caso (Olivo. N. 35) presentava ad ore 23 nel sangue venoso il valore

$$\Delta \; - 0{,}72.$$

Si pratica una fleboclisi ipotonica di 800 cc di soluzione come sopra: un campione di sangue venoso preso dopo $\frac{1}{2}$ ora dà un valore $\Delta = -0{,}71$ e la autopsia del giorno dopo dà per il sangue globale del cuore il valore

$$\Delta = -0{,}93$$

È interessante notare come nel primo caso la fleboclisi di 900 cc. di soluzione fortemente ipotonica non abbia fatto riscontrare nessuna traccia di emolisi nel sangue subito dopo alla autopsia. Nel secondo caso si ebbe emolisi evidente alla autopsia, ma essa preesisteva alla fleboclisi, reperto questo non raro nei colerosi gravi.

Nel primo caso ancora il reperto refrattometrico dimostra come la diluizione del sangue sia avvenuta in grado notevole; malgrado questa evidente diluizione, la pressione osmotica non si è per nulla modificata.

(1) Cfr. Segale, *Studii biochimici sul sangue di coleroso*, Pathologica, 1912, N. 77.

Altre esperienze, sempre a proposito della pressione osmotica ho fatto su cani nefrectomizzati, materiale di studio abbastanza opportuno in quanto, la sopravvivenza dei cani alla nefrectomia varia, come è noto, a seconda della tecnica operativa (cfr. Segale, Acc. Med. Genova, 1906). Non è difficile avere sopravvivenze anche di tre quattro giorni, pur di operare in sicure condizioni di asepsi, senza alcuna narcosi, con notevole rapidità e su animali non troppo bene nutriti.

TABELLA I.

Nefrectomie e fleboclisi iper- e ipotoniche.

Numero	Peso cg.	Data	Δ Siero sano	Salasso prima della fleboclisi		Fleboclisi	Salasso dopo la fleboclisi		Morte ore	Δ finale
				Ore	Δ		Ore	Δ		
1	8,5	4/11/11	— 0,60	67	— 0,75	cc. 80 NaCl = Δ = — 0,15	69	— 0,75	95-104	— 0,80
2	9,6	10/11/11	— 0,59	54	— 0,68	cc 90 » » 0,08	56	— 0,67	74-80	— 0,71
3	7,5	16/11/11	— 0,60	80	— 0,72	cc. 70 » » 1,05	83	— 0,74	95-103	— 0,76
4	11,3	22/11/11	— 0,60	74	— 0,69	cc. 100 » » 1,03	76	— 0,72	98-104	— 0,75
5	6,5	30/11/11	— 0,61	80	— 0,73	cc. 60 » » 0,05	82	— 0,71	95-98	— 0,74

Il numero delle ore corrisponde al tempo intercorso tra l'atto operativo e i varî interventi. L'epoca della morte è data colla maggiore approssimazione possibile notando l'ultimo intervallo in cui il soggetto era vivo e l'ora in cui si è trovato morto.

Per la tecnica di dosaggio cfr. M. Segale Accad. Med. Genova, 1906.

Tutte queste esperienze possono considerarsi concordi: sia nella iniezione di soluzioni ipertoniche, sia in quella di soluzioni ipotoniche il valore della pressione osmotica del soggetto, patologicamente alterata, ha variato in grado irrilevante. Nei cani la variazione è forse da ritenersi alquanto più evidente coll'uso delle soluzioni ipertoniche, ma si tratta di un fatto di poco rilievo e che può anche essere in rapporto colla somma dei due effetti: il morbo ipertonizzante e la soluzione ipertonica.

Altre indagini ho fatto, che non riferisco, in casi di intossicazioni sperimentali da tossipeptidi dove si hanno pure modificazioni non indifferenti della pressione osmotica; ma si tratta di casi in cui il processo da noi sperimentalmente riprodotto fu di natura transitoria, mentre i varî emuntorii funzionarono attivamente.

Assai difficile mi è riuscito trovare un esempio sperimentale di evidente modificazione della reazione attuale del siero. Nella paratiroidectomia dove

tutto parla per una vera acidosi non mi riuscì di constatare il fatto (1); nella ablazione del fegato secondo Rolly si produce nell'organismo un trauma imponente e la sopravvivenza è troppo breve per poter trarre lumi dalla esperienza fatta su animali così traumatizzati (2).

Mi son quindi dovuto limitare alle modificazioni nella concentrazione degli Hioni che si osservano nella ablazione del pancreas; non si tratta di modificazioni cospicue; non è mai una vera acidosi ma è tuttavia una modificazione evidente della concentrazione degli Hioni, a decorso costante, e quasi progressivo.

TABELLA II.

Ablazioni del pancreas e fleboclisi alcaline.

Numero	Peso cg.	Data	Π H sano	Salasso prima della fleboclisi		Fleboclisi	Salasso dopo la fleboclisi		Morte	Π H finale
				Ore	Π H		Ore	Π H		
1	6,4	15/1/12	0,165	85	0,128	Na_2CO_3 11/3 25 cc.	86	0,128		
2	2,3	21/1/12	0,140	60	0,130	» » 40 cc.	62	0,132		
3	4,2	3/2/12	0,185	74	0,125	» » circa 15 cc.	—	0,131	Muore durante la fleboclisi	
4	7,5	10/2/12	0,172	91	0,132	» » 35 cc.	93	0,135		
5	6,4	15/2/12	0,154	85	0,131	» » 35 cc.	86	0,131		
6	9,1	10/5/12	0,171	71	0,124	» » circa 50 cc.	—	0,127	Muore durante la fleboclisi	

La concentrazione in Hioni data in funzione del potenziale determinato direttamente col metodo delle catene di concentrazioni gassose e con l'apparecchio di C. Foà. Per la tecnica di dosaggio cfr. Segale Pathologica 1912, n. 76, pag. 112.

Queste esperienze possono avere qualche importanza per la dottrina del meccanismo di regolazione dei fattori di ricambio energetico cui sopra mi riferisco. Risulta infatti che dato nel siero un aumento della pressione osmotica e della concentrazione in idrogenioni, non è facile (anzi non mi è praticamente riuscito) di modificare sia pure temporaneamente questi valori nel senso di ricondurli a quella che è la norma in condizione di salute.

(1) Pathologica n. 104-1913.

(2) Non è possibile ottenere variazioni stabili della reazione attuale con iniezioni endovenose di acidi. Iniettando acido lattico N/8 endovenoso a cani e saggiando di tempo in tempo la reazione si osserva che questa rimane quasi invariata fino alla morte o quasi. Il fatto è pure notato da Szli, Pflugers Arch., 115.

Il fatto già ben noto come ho accennato per la ipertermia febbrile, viene ad essere così esteso a questi due altri fattori.

Stabilito il fatto, potrà interessare studiarlo da un duplice punto di vista: per il meccanismo col quale si manifesta e per i poteri che lo regolano; problemi che possono integrarsi ma che non sono identici come si volle ritenere nello studio della omoiosmia fisiologica. Sui poteri regolatori non sappiamo assolutamente nulla; per il meccanismo e per quanto riguarda la pressione osmotica si può ammettere che negli organismi si accumulino depositi di sali come dimostrerebbero recenti ricerche di Barlocco e di Rolla, e questo spiegherebbe la resistenza ad una ipoiosmizzazione: ma per spiegare la stessa immutabilità o quasi per la introduzione di soluzioni ipertoniche la quale presuppone o nuovo richiamo di acqua dai tessuti o rapida precipitazione di sali iniettati, noi manchiamo di elementi positivi di giudizio.

Lo stesso può dirsi per quanto riguarda la concentrazione in idrogenioni la quale rimane all'abnorme livello raggiunto, qualunque sia la sostanza che si tenti di iniettare.

In ogni modo, qualunque sia per essere la spiegazione di questi fatti, sta il reperto che la concentrazione osmotica e la reazione attuale elevate a valori abnormi durante un processo patologico, non rappresentano fattori facilmente modificabili, ma hanno invece tendenza a conservare il livello che, per le alterate nuove condizioni di equilibrio dell'organismo, hanno raggiunto, comportandosi così in modo analogo alla temperatura.

CORRISPONDENZA

Il Presidente Blaserna presenta e dona una medaglia coniata in onore del Socio straniero prof. Girard, in occasione del suo 70° anniversario.

Lo stesso Presidente presenta un piego suggellato inviato dal sig. Altobrando Tricca perchè sia conservato negli Archivi accademici.

E. M.